

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定铜冶炼烟尘中锌

张 晨

(北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘 要 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铜冶炼烟尘中锌含量的分析方法。针对样品中碳、硅含量高的特点,有针对性地研究了样品的消解方法,确定采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸对铜冶炼烟尘样品进行消解。同时进行了干扰实验,确定样品中高含量的铜、铅、砷等对样品测定结果没有影响。并对仪器的工作参数进行了优化。方法检出限为 0.011 mg/L,测定下限为 0.019 mg/L,3 个样品的相对标准偏差在 0.54%~0.92%,加标回收率在 96.0%~101%。样品消解完全,流程短,操作简单,快速,测定准确度高,可以满足铜冶炼烟尘中锌含量的测定。

关键词 铜冶炼烟尘;电感耦合等离子体原子发射光谱法;锌

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0056-03

Determination of Zn in Copper Smelting Dust by ICP-AES

ZHANG Chen

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

Abstract This paper introduces an analysis method of measuring zinc content in copper smelting dust by inductively coupled plasma spectrometry. According to the high content of carbon and silicon in the sample, the digestion method of the sample was studied. Hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid were used to digest the copper smelting dust sample. Interference test was carried out to confirm that the high content of copper, lead and arsenic in the sample had no effect on the determination results. The working parameters of the instrument were optimized. The detection limit of the method is 0.011 mg/L, the lower limit is 0.019 mg/L, the relative standard deviation of the three samples is between 0.54%—0.92%, and the recovery is between 96.0%—101%. This method has the advantages of complete digestion, short process, simple operation and high accuracy, which can meet the requirement of zinc content determination in copper smelting dust.

Keywords copper smelting dust; inductively coupled plasma spectrum; zinc content

收稿日期:2020-02-05 修回日期:2020-03-07

基金项目:国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介:张晨,女,工程师,主要从事矿石和金属冶炼产品中金属元素的分析研究。E-mail:chenchenchen84@126.com

本文引用格式:张晨. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铜冶炼烟尘中锌[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4):56-58.

ZHANG Chen. Determination of Zn in Copper Smelting Dust by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):56-58.

前言

铜冶炼烟尘是火法炼铜过程中布袋收尘收集到的产物,含有很多有价值的金属元素,锌就是冶炼灰尘中存在的一种重要元素。快速准确测定回收物烟尘中的锌含量,对其回收综合利用具有重要意义^[1]。目前测定铜冶炼烟尘中有价金属元素含量的方法主要有原子吸收光谱法^[2]、滴定法^[3]。原子吸收光谱法具有较好的准确度和精密度,但测定时稳定性差,耗时长、线性范围窄,不能满足快速检测需求。电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)法具有检出限低,灵敏度高、线性范围宽和快速检测等优点,在冶炼行业已经得到广泛应用^[7]。因铜冶炼烟尘中碳、硅含量偏高,为使样品消解完全,实验了不同的消解方法,

确定采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸消解样品,盐酸(5%)介质中,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行锌含量的测定。方法操作简单、快速,灵敏度和准确度高,满足铜冶炼烟尘中锌含量的检测需求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸均为分析纯试剂,实验用水为去离子水。

锌标准储备溶液(1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

1.2 仪器与工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国安捷伦科技公司),仪器各项参数见表 1。

表 1 仪器测量参数
Table 1 Parameters of instrument

名称	参数	名称	参数	名称	参数
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.60	高频功率/W	1 150	一次读数时间/s	5
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.50	进液泵速/(r·min ⁻¹)	15	稳定时间/s	20
等离子气流量/(L·min ⁻¹)	15.0	观测高度/mm	8	清洗时间/s	20

1.3 实验方法

准确称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)样品置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸,置于电热板上低温加热 3~5 min,取下稍冷。加入 5 mL 硝酸,5 mL 氢氟酸,3 mL 高氯酸,置于电热板上加热使试料完全分解,继续加热蒸至近干,取下稍冷,用少量水吹洗杯壁。加入 10 mL 盐酸、少许水,加热至微沸,冷却至室温。将试液移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。随同试样做空白实验。在仪器工作条件下,测定样品中 Zn 含量。

1.4 工作曲线

配制 0、1.00、5.00、10.00、20.00 μg/mL 系列标准工作溶液,在仪器最优工作条件下,绘制标准工作曲线,相关系数为 0.999 89。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择

根据仪器元素灵敏度和抗干扰性,选择谱线 206.200 nm 为 Zn 测定最优谱线。

2.2 检出限

连续测定空白溶液 11 次,标准偏差为 0.003 8 mg/L,检出限为 0.011 mg/L(3 倍空白溶液标准偏差),测定下限为 0.019 mg/L(5 倍空白溶

液标准偏差),满足方法测定需要。

2.3 消解方法比较

根据调查情况得知,铜冶炼烟尘中二氧化硅含量最高可达到 20%,S 含量可达到 10%,C 含量可达 5%。对选定样品(1# 含二氧化硅约 15%,2# 含硫约 6%,3# 含碳约 4%)进行消解条件实验,采用盐酸+硝酸+氟化氢铵、盐酸+硝酸+氢氟酸、盐酸+硝酸+高氯酸、盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸等样品消解液进行溶样实验。每个样品称取 4 份,每份准确称取 0.100 0 g,采用表 2 所示 4 种消解方法进行比较。

由表 2 可以看出,硫含量对样品消解没有影响;盐酸+硝酸+氟化氢铵、盐酸+硝酸+氢氟酸,对含硅高的样品有很好的消解作用,因氟化氢铵使溶液中盐份含量高,对电感耦合等离子体原子发射光谱测定有影响,因此对含硅高的样品,采用氢氟酸效果更好;盐酸+硝酸+高氯酸对含碳量高的样品具有很好的消解能力,但对高硅样品消解不完全;盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸对样品的消解能力最好,可以同时消解硅和碳含量偏高的样品,样品消解完全。

基于以上实验方案,为保证铜冶炼烟尘样品完全消解,选用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸四酸消解样品,溶液澄清透明没有任何不溶物,确保了样品测定的准确性。

表 2 四种消解方法比对

Table 2 Comparison of four digestion methods

方法	试剂	试剂用量/mL	实验现象
方法一	HCl+HNO ₃ +NH ₄ HF ₂	15+5+5	1 [#] 、2 [#] 澄清透明、3 [#] 不溶黑渣
方法二	HCl+HNO ₃ +HF	15+5+5	1 [#] 、2 [#] 澄清, 3 [#] 不溶黑渣
方法三	HCl+HNO ₃ +HClO ₄	15+5+3	1 [#] 微量白色沉淀, 2 [#] 、3 [#] 溶液澄清透明
方法四	HCl+HNO ₃ +HF+HClO ₄	15+5+5+3	1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 溶液澄清透明

2.4 共存元素干扰

铜冶炼烟尘中除了锌外,主要含有铜、铅、砷、硅等,硅在溶样过程中以 SiF₄ 的形式挥散除去。为了准确测定铜冶炼烟尘中的锌,进行了共存元素对不同浓度锌标准溶液的测定影响实验。拟定样品中干扰元素最高含量:Cu 50%、Pb 20%、As 10%。

配制两份 1.00、20.00 μg/mL 锌标准溶液,一份加入 10 mL 盐酸定容至 200 mL 摇匀备用;另一份加入 50 mg 铜、20 mg 铅、10 mg 砷、10 mL 盐酸定容至 200 mL 摇匀备用。两份溶液同时采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定,测定结果见表 3。

表 3 共存元素干扰实验

Table 3 Interference test of coexisting elements

干扰元素及加入量/ mg	1.00 μg/mL 锌溶液 测定值/(μg·mL ⁻¹)	20.00 μg/mL 锌溶液 测定值/(μg·mL ⁻¹)
0	0.98	19.94
Cu(50)+Pb(20)+As(10)	0.96	19.93

从表 3 可以看出,拟定样品中共存元素基体含量对 1.00 μg/mL 和 20.00 μg/mL 锌的测定基本没有影响。

2.5 仪器结果比对

按实验操作方法处理样品,分别采用原子吸收光谱法和 ICP-AES 法测定锌量,测定结果如表 4 所示。

表 4 AAS 与 ICP-AES 结果对照表

Table 4 Comparison of AAS and ICP-AES results

样品编号	AAS 测定结果/%	ICP-AES 测定结果/%	差值/%
1 [#]	0.932	0.928	0.004
2 [#]	1.62	1.58	0.040
3 [#]	3.62	3.57	0.050

由表 4 结果可看出,ICP-AES 法与 AAS 法测定结果一致。

2.6 精密度和加标回收实验

分别称取同一样品 11 份,按实验方法处理样品,进行精密度实验,计算平均值和相对标准偏差;同时进行 3 个样品的加标回收实验,结果见表 5。

由表 5 可知,方法的相对标准偏差在 0.54%~0.92%,加标回收率在 96.0%~101%,方法精密度良好,准确可靠。

表 5 精密度和加标回收实验

Table 5 Precision and spike recovery of the method(n=11)

样品	测定平均值/ %	RSD/ %	标准加入量/ mg	测定量/ mg	回收率/ %
1 [#]	0.92	0.80	1.00	1.88	96.0
2 [#]	1.59	0.92	1.50	3.04	96.7
3 [#]	3.59	0.54	3.50	7.13	101

3 结论

实验针对铜冶炼烟尘中碳、硅含量高的特性,采用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸消解铜冶炼烟尘样品,建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜冶炼烟尘中锌含量的方法。此操作简单,干扰小,灵敏度高。精密度和加标回收实验,验证了方法的精密度和准确度良好,可以作为铜冶炼烟尘中锌含量测定的方法。

参考文献

- [1] 毛小晶. ICP-AES 测定铜冶炼烟尘中铜、铅、锌和镍量[J]. 有色金属设计与研究, 2017, 38(6): 77-79.
MAO Xiaojing. ICP-AES determination of copper, lead, zinc and nickel in copper smelting ash[J]. Design and Research on Nonferrous Metals, 2017, 38(6): 77-79.
- [2] 李艳萍, 刘敏, 张浩, 等. 火焰原子吸收光谱法测定铜冶炼烟尘中铋[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 67-71.
LI Yanping, LIU Min, ZHANG Hao, et al. Determination of bismuth in copper smelting dust by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 67-71.
- [3] 胡花苗, 陈娅陶, 郑洪毅. Na₂EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中铋含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 42-48.
HU Huamiao, CHEN Yatao, ZHENG Hongyi. Determination of bismuth in copper smelting dust by Na₂EDTA titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 42-48.
- [4] 李颖. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定四种奶片中的钙和镁[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 69-72.
LI Ying. Determination of calcium and magnesium in four kinds of milk tablets by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 69-72.