

电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定 铜冶炼白烟尘中铜和锆元素含量

孙轲¹ 葛笑寒²

(1. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000;
2. 三门峡职业技术学院, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 本文利用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定白烟尘中铜和锆的含量。采用 HCl-HNO₃ 体系进行溶样, 严格控制炉温及试剂加入时间, 使样品溶解完全且澄清。配制铜锆标准溶液, 使用 ICP-AES 仪器进行铜、锆谱线的选择和干扰校正。该方法操作简单、快速、准确、灵敏度高, 具有良好的精密度和准确度, 锆和铜检出限分别为 0.043 μg/mL、0.020 μg/mL, 相对标准偏差 ($n=7$) 为 1.0% ~ 2.0%, 加标回收率为 95.61% ~ 99.15%。该方法能够检测铜冶炼白烟尘中铜和锆含量。

[关键词] ICP-AES; 分析检测; 白烟尘; 快速测定; 铜; 锆

[中图分类号] TF811; TF09; X758 [文献标志码] A [文章编号] 2097-2423(2023)03-0059-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.03.012

0 前言

铜和锆属于分散元素, 在地层中含量极低, 分布极为分散。工业中铜和锆主要从选矿和冶炼多金属元素副产品中回收, 或者从烟尘和硫酸生产的废渣中进行回收^[1]。目前, 主要采用单元素测定技术测定白烟尘中的铜、锆含量, 主要是由于白烟尘中元素含量较为复杂, 铜和锆的含量又较低, 样品消解过程中又有损失, 加上 GeCl₄ 消解过程中容易挥发, 因此难以同时测定白烟尘中的铜和锆。工业中, 测定铜的主要方法有 EDTA 滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法及质谱法^[2]。EDTA 滴定法和分光光度法都属于化学分析法, 前者适用于测定高含量铜, 后者适用于测定低含量铜。测定锆的主要方法有原子荧光光谱法、ICP-

AES 法等。林建奇^[3] 使用硫酸-盐酸-氢氟酸消解锅炉灰样品, 最后利用原子荧光光谱仪分析其中的锆元素含量。胡巍等^[4] 使用浓硝酸-氢氟酸-高氯酸-磷酸消解冶炼渣样品, 采用原子荧光光谱法测定锆元素含量。王红燕等^[5] 采用硝酸消解铅灰样品, 采用原子吸收分光光度法测其中的铜元素含量。周西林等^[6] 使用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 将烟道灰样品完全溶解后, 以溴化铵作盐析剂, 以乙酸乙酯作为萃取剂, 最后使用电感耦合等离子体发射光谱法测定铜元素含量。上述分析方法, 样品预处理复杂, 都需要采取萃取等相关措施进行预分离后, 才可进行检测。因此, 探索直接同时测定物料中的铜和锆的方法非常有必要。

ICP-AES 法具有可同时测定物料中多元素含量且灵敏度高等优点, 被广泛应用^[7-9]。针对铜冶炼白烟尘样品, 本文基于前人样品消解方法, 对样品消解过程中的影响因素进行验证实验, 并就 GeCl₄ 的挥发进行一定分析和控制, 确定使用盐酸-硝酸体系溶样, 对 ICP 仪器的谱线干扰校正进行探讨, 最终建立简单、快速、准确的 ICP-AES 同时测定白烟尘中铜、锆含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与工作条件

主要仪器为 6700DUO 电感耦合等离子体原子

[收稿日期] 2023-02-06

[基金项目] 三门峡市科技计划项目(2020010102)

[作者简介] 孙轲(1983—), 女, 本科, 高级工程师, 主要从事化验分析、X 荧光检测工作。

[引用格式] 孙轲, 葛笑寒. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铜冶炼白烟尘中铜和锆元素含量[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 59-62.

发射光谱仪(美国赛默飞),仪器最佳工作条件见表1。氩气 $\geq 99.995\%$ 。

表1 优化的仪器条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
冷却气流量/L·min ⁻¹	12	高频发射功率/W	1 150
辅助气流量/L·min ⁻¹	0.2	雾化器气体流量/L·min ⁻¹	0.5
重复测量次数/次	2	等离子观测	水平
样品冲洗时间/s	35	延时时间/s	40

1.2 主要试剂

所用试剂包括分析纯硝酸、盐酸、氟化氢铵、硝酸(1+1);实验所用其他试剂的纯度均不低于分析纯,实验中所用水均为高纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

首先,称取0.500 0 g(精确度0.000 1 g)样品,置于容量为250 mL的锥形瓶中。随同试验做试剂空白溶液。加入少许蒸馏水润湿样品后,加入20 mL盐酸溶液。加入适量氟化氢铵后,加盖表面皿,然后打开电热板,加热至180 ℃时,溶解至溶液无小气泡后(证明硫化氢已经挥发,赶硫),加入5 mL硝酸,加盖表面皿,电热板调成中温,继续溶解试样至湿盐状后,取下、冷却至室温。随后,用蒸馏水洗表面皿和杯壁,加入10 mL硝酸(1+1),煮沸,移入50 mL容量瓶中,用水定容,摇匀、待测。如果是钢、锆富集样品,需要稀释,取2 mL定容到100 mL,同时将溶液的酸度控制在10%。

1.3.2 标准系列溶液的配制

1) 钢国家标准样品 GSB04 - 1731—2004, 1 000 μg/mL, 介质:C(HNO₃) = 1.0 mol/L。

2) 锆国家标准样品 GSB04 - 1731—2004, 1 000 μg/mL, 介质:C(HNO₃) = 1.0 mol/L。

3) 钢、锆混合标准溶液(20 μg/mL):分别移取上述钢、锆国家标准溶液各20 mL于1 000 mL容量瓶中,加入50 mL硝酸($\rho = 1.43$ g/mL),用水稀释至刻度,混匀。

1.4 工作曲线的配制

采用一组50 mL容量瓶,分别配制0 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、1.5 μg/mL、2.0 μg/mL的锆、钢标准溶液。然后,加入5 mL硝酸(1+1)溶液,用水稀释至刻度,摇匀待用。

首先,按照1.1仪器的设定工作条件,连续测定空白溶液11次;然后,以3倍标准偏差计算检出限;

接着,测量钢、锆的系列标准溶液。以钢、锆的质量浓度为横坐标,以发射强度为纵坐标,绘制标准曲线。最后,仪器自动计算出样品中钢、锆的含量。标准曲线相关参数见表2。

表2 标准曲线相关参数

元素	波长/nm	线性范围	线性方程	相关系数
Ge	209.4	0.045 ~ 5	$y = 255.49x + 1.22$	0.999 989
In	303.93	0.022 ~ 5	$y = 315.63x + 1.36$	0.999 959

2 结果与讨论

2.1 试样处理方法的选择

由于GeCl₄容易挥发,故通过盐酸-硝酸介质溶解时,先加入20 mL盐酸,再打开电炉中的低温溶解,此时炉温缓慢升高,炉温升至160 ℃大约需要20 min,取下样品再加入5 mL硝酸,相当于溶液中生成了王水,蒸发至湿盐状态;最后加入10 mL硝酸(1+1)煮沸溶解样品。溶出来的样品澄清。通过加标回收发现,测定结果稳定可靠。

2.2 酸度的影响

本实验研究了不同浓度硝酸介质对2 μg/mL钢和锆元素含量的影响,检测结果见表3。

表3 不同浓度硝酸介质对检测结果的影响

元素	元素含量/ μg·mL ⁻¹	检测结果/μg·mL ⁻¹			
		HNO ₃ (1%)	HNO ₃ (5%)	HNO ₃ (10%)	HNO ₃ (20%)
Ge	2.00	2.995	2.020	2.010	2.055
In	2.00	2.985	2.015	2.005	2.049

由表3可以看出,硝酸浓度(1%~20%)对钢和锆元素含量的测定基本无影响。本着节约和环保理念,本实验选择浓度10%的硝酸为测定介质。

2.3 分析谱线的选择

ICP-AES仪器中,每种元素都对应多条分析谱线。在实际检测时,选择优质谱线才能保证测试灵敏度和准确性。因此,谱线选择必须综合考虑光谱干扰、检出限、线性范围、共存元素干扰等因素^[10]。在仪器最佳工作条件下,通过实验,选出2~3条钢和锆谱线,并对所选谱线的测定强度、谱图形状、背景干扰以及测定过程中的稳定性进行比较^[11]。综合分析,选择强度大、干扰少、精密度好的谱线作为分析线。钢选择了303.93 nm,锆选择了209.4 nm作为分析谱线。钢的峰形,左背景303.89 nm附近

有峰干扰,本文通过仪器自带 iTEVA 软件扣背景程序对左背景进行右移一格,可避免 303.89 nm 峰的干扰。锆的峰形较完整,没有重叠峰干扰。

2.4 元素检出限和测定下限

对试剂空白溶液测定 11 次,计算得出标准偏差。以 3 倍标准偏差值表示锆和铜元素的检出限,分别为 0.043 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$;测定下限用检出限的 5 倍值表示,分别为 0.22 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.5 精密度试验

分别对白烟尘样品 1[#]、2[#]按 1.3 步骤进行 7 次测定,测定结果及精密度见表 4。从表 4 可以看出,该方法的测定结果的相对标准偏差(RSD)为 1.0%~2.0%,说明该方法有着良好的稳定性。

表 4 样品测定结果($n=7$)

样品编号	元素	分析结果/%	RSD/%
白烟尘 1 [#]	Ge	0.227,0.224,0.204,0.208,0.221, 0.204,0.198	1.0
	In	2.16,2.28,2.19,2.23,2.28,2.19,2.23	1.3
白烟尘 2 [#]	Ge	0.216,0.232,0.232,0.216,0.230, 0.233,0.234	1.4
	In	2.12,2.18,2.23,2.09,2.19,2.23,2.09	2.0

2.6 消解温度及回收率试验

准确称取白烟尘样品 1[#]、2[#],消解温度分别设置为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 。分别加入一定量的铜和锆(加标量见表 5、表 6),按照试验方法 1.3 进行加标试验,测定结果见表 5、表 6。由表 5 和表 6 可知,消解温度设置在 160~180 $^{\circ}\text{C}$,铜、锆的加标回收率为 95.61%~99.15%。消解温度设置在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,消解不完全,溶出来的样品浑浊,因此不考虑加标回收率;当温度设置为 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,溶出来的样品澄清。因此本实验确定铜锆的消解温度为 160 $^{\circ}\text{C}$,在此条件下,铜和锆测定结果准确、可靠。

表 5 样品加标铜回收结果

样品	消解温度/ $^{\circ}\text{C}$	铜含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	加铜量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	实际测得铜量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	回收率/%
白烟尘 1 [#]	80			-	-
	150	2.21	1	3.07	96.51
	180			3.08	96.50
白烟尘 2 [#]	80			-	-
	150	2.55	1	3.52	99.15
	180			3.52	99.15

表 6 样品加标锆回收结果

样品	消解温度/ $^{\circ}\text{C}$	锆含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	加锆量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	实际测得锆量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	回收率/%
白烟尘 1 [#]	80			-	-
	150	0.22	0.4	0.61	98.31
	180			0.55	98.28
白烟尘 2 [#]	80			-	-
	150	0.27	0.4	0.65	96.81
	180			0.63	96.80

2.7 准确度实验

对白烟尘样品 1[#]、2[#],钢富集渣样品 1[#]、2[#],钢绵样品 1[#]、2[#]共计 6 个样品进行实验室间比对,对照结果见表 7。

表 7 实验室间比对结果

样品名称	检测元素	本方法结果/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	外检结果/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$
白烟尘 1 [#]	In	21.33	24.00
	Ge	224.00	220.00
白烟尘 2 [#]	In	22.35	27.00
	Ge	215.00	227.00
钢富集渣 1 [#]	Ge	1.08	0.99
钢富集渣 2 [#]	Ge	1.32	1.24
钢绵 1 [#]	Ge	1.01	0.97
钢绵 2 [#]	Ge	0.64	0.67

通过实验室结果比对发现,电感耦合等离子体方法与外检的测定结果一致。

3 结论

采用电感耦合等离子体方法同时测定白烟尘中铜和锆元素,操作简单、快速、准确、灵敏度高,具有良好的精密度和准确度,能够满足铜冶炼白烟尘中铜和锆含量的测定要求,方法可行。

[参考文献]

- [1] 温汉捷,周正兵,朱传威,等. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报,2019,35(11):3271-3291.
- [2] 苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定铅泥、铅烟灰中铜量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(5):36-39.
- [3] 林建奇. 气化分离-原子荧光光谱法测定锅炉灰中的锆[J]. 理化检验(化学分册),2020,56(11):1212-1215.

- [4] 胡巍,秦红梅,袁根琴. 原子荧光法测定冶炼渣中的锆[J]. 资源信息与工程,2016,31(2):105,107.
- [5] 王红燕,李革兰. 原子吸收分光光度法测定铅灰中钢[[J]. 甘肃冶金,2005,35(2):120-121.
- [6] 周西林,王娇娜,弥海鹏,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定烟道灰中的钢[J]. 光谱学与光谱分析,2020,10(5):1201-1206.
- [7] 胡胭脂. ICP-AES法同时测定锌精矿、锆渣中的镓钢锆[J]. 湖南有色金属,2015,31(1):74-77.
- [8] 欧阳义华,韦克桥,宋江伟,等. ICP-AES测定闪锌矿中的9种元素的方法[J]. 有色金属文摘,2015,30(6):81-82.
- [9] 谢柏华,白杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钴白合金中的锆[J]. 中国无机分析化学,2015,5(3):70-73.
- [10] 赵良成,胡艳巧,王敬功,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法应用于铅锌冶炼烟尘中钢物相分析[J]. 冶金分析,2015,35(5):25-31.
- [11] 杨小斌,张鑫,文嘉明,等. 混合酸溶样氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和锆[J]. 化学分析计量,2020,29(5):85-90.

Simultaneous Detection of Indium and Germanium in White Dust of Copper Smelter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

SUN Ke, GE Xiaohan

Abstract: In this paper, the content of indium and germanium in white dust was detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The sample was dissolved by HCl-HNO₃ system, and the furnace temperature and reagent addition time were strictly controlled to make the sample completely dissolved and clarified. Indium germanium standard solution was prepared, and ICP-AES instrument was used to select indium and germanium spectral lines and correct interference. The method is simple, rapid, accurate, sensitive, and has good precision and accuracy. The detection limits of germanium and indium are 0.043 μg/mL and 0.020 μg/mL, respectively. The relative standard deviation ($n=7$) is 1.0%~2.0%, and the recovery rate is 95.61%~99.15%. It can detect the content of indium and germanium in white dust of copper smelter.

Key words: ICP-AES; analysis and detection; white dust; rapid measurement; indium; germanium