

检测与分析

ICP-OES 法测定铜冶炼烟尘中铋含量

李 超, 李 义, 田强坤

(楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000)

[摘 要] 某冶炼厂烟尘中铋含量达到 2%~4%, 不适合采用原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光法和硫脲光度法, 但采用 EDTA 滴定法时, 存在耗时长、滴定酸度范围较窄 (pH 值为 1.5~1.7)、滴定过程酸度难以控制的问题。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 分析方法对铜冶炼烟尘中的铋含量测定进行了试验, 对样品分解方法、仪器工作条件、谱线选择、基体效应进行了分析, 得出结论: 采取加长雾化系统清洗时间可以克服雾化器的堵塞, 从而消除干扰; 在 5% 硝酸介质中, 样品中 3% 以下含量的铋不会发生水解反应, 不会对测定带来干扰; 采用 Bi 190.241 nm 作为分析线, 避免与 Cu 223.00 nm 的谱线重叠, 可消除测定过程中铜对铋的干扰。此方法测定烟尘中铋含量的回收率为 99.0%~101.1%, 相对标准偏差为 1.51%, 结果准确可靠。

[关键词] 烟尘; 铋含量; 检测分析; ICP-OES 方法; 谱线; 干扰

[中图分类号] TF811; TF803⁺¹ [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0077-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.015

烟尘是铜冶炼过程中的副产品, 含有价元素 Cu、Pb、Bi、Zn、Au、Ag 等, 楚雄滇中有色金属有限责任公司 (以下简称“公司”) 烟尘主要成分为 Cu 3%~5%, Pb 20%~30%, Bi 1%~5%, Zn 6%~14%, As 8%~12%, Sb 1%~3%。

目前测定铋的方法有原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光法、硫脲光度法、EDTA 滴定法。通常情况下, 铋含量 <1% 时, 一般采用原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光法、硫脲光度法进行分析; 铋含量 >1% 时, 可使用 EDTA 滴定法^[1-5]。由于某冶炼厂烟尘中铋含量达到 2%~4%, 不适合采用原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光法和硫脲光度法, 但采用 EDTA 滴定法时, 由于铜的干扰, 需使用氨水分离铜, 存在耗时长、滴定酸度范围较窄 (pH 为 1.5~1.7)、滴定过程酸度难以控制等问题, 对操作人员要求高。

ICP-OES 全名电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 可检测一般样品 (固体、溶液) 中的金属和部分非金属, 对大多数元素的检出限为 0.00Xmg/L, 具有线性范围广, 可以分析微量到半常量的特点。采用 ICP-OES 法测定铜合金、铅锌合金等金属样品铋有应用实例, 但烟尘中铋的测定较少, 本文采用 ICP-OES 分析方法测定烟尘中的铋含量。

1 试验药剂及仪器

1) 试剂。盐酸 (1.19 g/mL)、硝酸 (1.42 g/mL)、高氯酸 (1.67 g/mL)、氢氟酸 (1.15 g/mL)。

2) 仪器。德国斯派克 Blue ICP, 光谱范围 165~770 nm, 固定分辨率 0.008 nm, 焦距 0.75 m; 光栅, 全面凹息光栅 3 600 线/mm。

3) 铋标准贮存溶液 (1 mg/mL)。称取 1.000 0 g 的金属铋 (99.99%) 于 400 mL 的烧杯中, 加 15 mL 硝酸低温溶解完全, 煮沸去除氮氧化物, 取下冷却移入 1 000 mL 的容量瓶中, 加入 40 mL 的硝酸, 用水稀

[作者简介] 李超 (1987—), 男, 云南楚雄人, 工程师, 长期从事分析检测工作。

[收稿日期] 2020-09-16 [修订日期] 2020-10-17

[录用日期] 2020-10-21 [出版日期] 2021-04-28

释至刻度线,摇匀备用^[5]。

4)烟尘样品。烟尘过 150 目^①标准分样筛,在 100 ~ 105 ℃ 的干燥箱中烘 1 h 后,取出置于干燥器中冷却至室温,作为样品备用。

表 1 等离子发射光谱仪操作条件

参数项	数值	参数项	数值
射频功率/W	1 400	清洗时间/s	30
冷却气流量/L·min ⁻¹	12	积分时间/s	5
雾化器流量/L·min ⁻¹	1.0	进样时间/s	30
辅助气流量/L·min ⁻¹	1.0	雾化方式	交叉雾化
蠕动泵转速/r·min ⁻¹	30	观测方式	水平
元素分析谱线/nm	190.241	雾化器	HF 雾化器

3 试验原理

1) ICP-OES 光谱仪的工作原理。高频电流感应线圈被激发后产生高频磁场,使工作气体(Ar)形成稳定的等离子体炬焰,试样经雾化后由载气带入焰炬时,试样中组分被原子化、电离、激发,发射出不同波长的特征光谱,根据特征光的波长及强弱进行定性和定量分析。

2) 试验思路。选择一个铜冶炼烟尘样品,样品经盐酸、氢氟酸、硝酸分解后,定容于 100 mL 容量瓶中,干过滤后,在选定的仪器工作条件下分别用波长 190.241 nm、223.061 nm 和 306.772 nm 的分析谱线测量,进行分析曲线、共存元素干扰、工作曲线等的分析考察。

4 试验操作步骤

称取 0.1 g 试样(精确到 0.000 1 g),置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中;加入 10 mL 盐酸,5 滴氢氟酸,盖上表面皿,低温加热 3 ~ 5 min,取下稍冷;加入 10 mL 硝酸,2 mL 高氯酸,继续加热至试样分解完全,取下表面皿;继续蒸发至残留 1 mL 左右,取下冷却至室温;加入 5 mL 硝酸,用水吹洗表面皿及杯壁,加 20 mL 水煮沸,溶解可溶性盐类,冷却后移入 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后干过滤;滤液在选定的测量条件下进行测定^[5]。

5 结果及讨论

5.1 分析谱线的选择

利用仪器软件数据库系统,查询到铋的三条分

2 仪器工作条件

仪器工作条件主要包括射频功率、雾化器流量和元素分析谱线等,详见表 1。

析谱线,190.241 nm、223.061 nm 和 306.772 nm,分别见图 1、图 2、图 3。

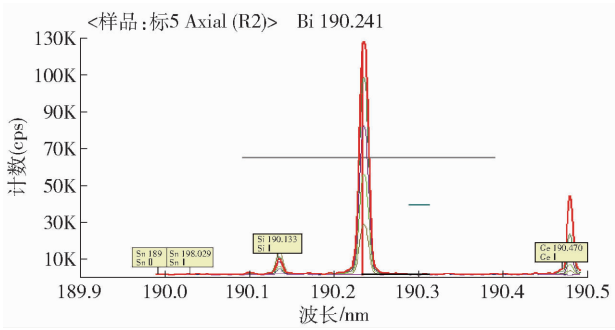


图 1 Bi190.241 nm 分析谱线与干扰谱线轮廓

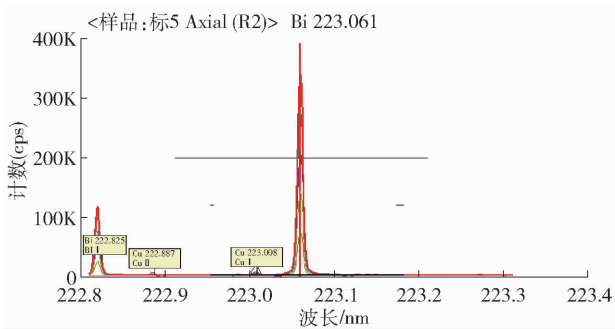


图 2 Bi223.061 nm 分析谱线与干扰谱线轮廓

从以上三条铋的灵敏线轮廓来看,Bi 223.06 nm 分析谱线受 Cu 223.00 nm 分析谱线干扰,Cu 223.00 nm 曲线响应强度 18 000 Kcps/mg,对铋测定结果影响较大,结合公司烟尘成分,其铜含量与铋

① 150 目表示每平方英寸筛网上的空眼数目,相当于筛眼孔径 0.106 mm。

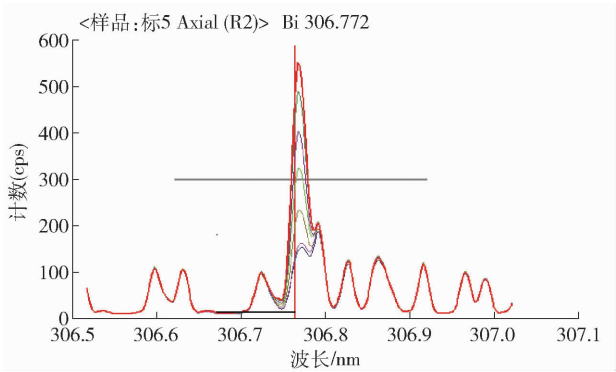


图 3 Bi306. 772 nm 分析谱线与干扰谱线轮廓

含量相近,通过稀释并不能消除铜干扰。Bi 306. 77 nm 从谱线轮廓中看出峰型紊乱,附近有 Fe 干扰,有文献指出在 Bi 306. 77 nm 处有 OH 分子谱线干扰,导致 Bi 306. 77 nm 背景干扰严重。在 Bi190. 25 nm 附近有 Si190. 13 nm 谱线,相距 0. 12 nm,硅不影响铋的测定,因此选择 Bi 190. 25 nm 作为分析谱线。

5. 2 基体干扰考察

发射光谱基体干扰主要有光谱干扰及物理干扰,公司烟尘中主要成分为 Cu、Pb、As、Fe、Sb,经过对分析谱线选择,采用 Bi190. 24 nm 作为分析线,可

以避免 Cu、Pb、As、Fe、Sb 的光谱干扰。

在试验中,主要的物理干扰有溶液盐度和酸度两方面。由于试液中的盐度较高,虽然采用耐氢氟酸雾化器提高仪器耐盐度,但发现雾化器有时出现堵塞,致使雾化效率不稳定,分析结果系统偏低,为此采取延长雾化系统清洗时间加以消除,试验表明采用上述方法可以很好地消除物理干扰。

待测溶液酸度。由于样品中铋含量在 1. 5% ~ 3%,溶液中酸度低时,Sb³⁺ 离子容易水解生成 Sb(OH)₃,大量氢氧化铋形成沉淀包裹 Bi³⁺ 离子^[3],对分析结果造成负干扰,实验显示,在 5% 的硝酸介质中,实验过程中未发现 Sb(OH)₃ 的絮状沉淀,1. 5% ~ 3% 的铋不会发生水解反应而干扰测定,故选用 5% 的硝酸介质上机测定。对 Sb 含量大于 3% 的样品,5% 的硝酸介质中,Sb³⁺ 离子是否发生水解,由于受样品条件限制,本文未进行实验验证。

5. 3 工作曲线绘制

在选定的仪器工作条件及测量条件下,用铋标准系列溶液 0. 00、1. 00、2. 00、5. 00、10. 00、20. 0 μg/mL 分别进行测量,绘制标准曲线见图 4。

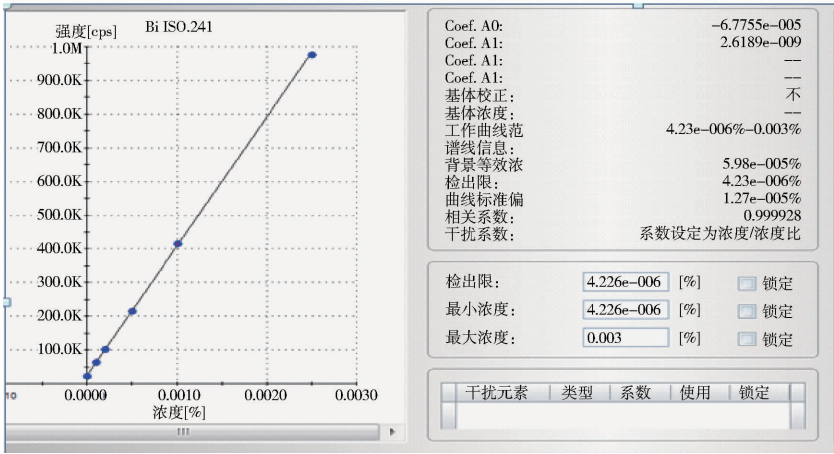


图 4 Bi190. 241 nm 工作曲线

图 4 Bi190. 241 nm 工作曲线显示,其线性相关系数为 $r=0.9999$,高于一般分析要求 $r=0.996$,线性相关性较好,线性范围 0 ~ 20 μg/mL,此工作曲线的线性范围很宽,在不进行二次稀释的情况下,可测定样品中铋的范围为 0 ~ 2%,能适应铋品位变化范围较大的样品分析。

5. 4 精密度及准确度验证

试验选择同一个试样,在重复性试验条件下,

分别独立进行 11 次测定,进行精密度考察;因烟尘样品市面上无相应国家级标样,选择三个试样进行回收率实验进行准确度验证,测定数据见表 2、表 3。

通过表 2 精密度实验数据显示,其 RSD 为 1. 51%,精密度良好;通过表 3 加标回收率实验数据显示,Bi 223. 061 nm 回收率为 112. 4% ~ 114. 3%,回收率偏高,结合图 2 Bi 223. 061 nm 分析谱线与干

表 2 1[#]样品精密度实验

测量值/%										平均值/%	RSD/%	
4.32	4.24	4.36	4.31	4.28	4.39	4.30	4.21	4.39	4.26	4.21	4.30	1.51

表 3 加标回收率实验数据

样品	元素	测定值/ μg·mL ⁻¹	加入量/ μg·mL ⁻¹	测定总量/μg·mL ⁻¹			回收率/%		
				190.24 nm	223.06 nm	306.77 nm	190.24 nm	223.06 nm	306.77 nm
1 [#]	Bi	8.62	10	18.52	20.02	17.99	99.0	113.4	93.7
2 [#]	Bi	10.01	10	20.12	21.43	19.47	101.1	114.3	94.6
3 [#]	Bi	7.53	10	17.61	18.77	17.12	100.8	112.4	95.9

扰谱线轮廓进行分析,证明铜对铋有正干扰;Bi306.772 nm 回收率为 93.7% ~ 95.9% ,回收率偏低 Bi;190.241 nm 回收率为 99.0% ~ 101.1% 回收率较好,分析结果准确可靠,满足分析要求。

6 结论

ICP-AES 法测定铜冶炼烟尘样品时,物理干扰来源于溶液盐度和酸度,采取加长雾化系统清洗时间可以克服雾化器的堵塞,从而消除干扰;在 5% 硝酸介质中,样品中 3% 以下含量的铋不会发生水解反应,不会对测定带来干扰。影响结果准确度的主要因素是谱线干扰,通过采用 Bi 190.241 nm 作为分析线,避免与 Cu 223.00 nm 的谱线重叠,消除测定过程中铜对铋的干扰。

采用该方法对铜冶炼烟尘样品进行试验,实验结果显示:精密度 RSD = 1.51% ,回收率在 99.0% ~ 101.1% 之间,该方法准确可靠。

[参考文献]

[1] 北京矿冶研究总院. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 184-185.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析法 第 1 部分 铜量的测定 碘量法: GB/T 3384.1—2012[S]. 2012.

[3] 宋天佑,徐家宁,程功臻,等. 无机化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 450-452.

[4] 刘珍. 化验员读本 上册[M]. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[5] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法 第 9 部分 铋和铊量的测定: GB/T 3884.9—2012[S]. 2012.

Determination of bismuth in copper smeltingdust by ICP-OES

LI Chao, LI Yi, TIAN Qiang-kun

Abstract: The bismuth content in the dust of a smelter reaches 2% to 4% , which is not suitable for the use of atomic absorption spectroscopy, hydride generation-atomic fluorescence method and thiourea photometry. However, when the EDTA titration method is used, there are problems such as long time-consuming, narrow titration acidity range (pH 1.5 to 1.7) , and difficulty in controlling acidity in the titration process. In this paper, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) was used to test the determination of bismuth in copper smelting dust. The sample decomposition method, instrument working conditions, spectral line selection, and matrix effect were analyzed, and the following results were obtained. Adopting a longer cleaning time of the atomization system can overcome the blockage of the atomizer and eliminate the interference; in a 5% nitric acid medium, the antimony content of less than 3% in the sample will not undergo hydrolysis reaction and will not interfere with the determination; use Bi 190.241 nm as the analysis line to avoid overlapping with the Cu 223.00 nm spectrum line, which can eliminate the interference of copper on bismuth during the measurement process. The recovery rate of bismuth content in the smoke and dust determined by this method is 99.0% ~ 101.1% , the relative standard deviation is 1.51% , and the result is accurate and reliable.

Key words: dust; bismuth content; determination; ICP-OES method; spectral line; interference