

火焰原子吸收光谱法连续测定高纯铋锭中痕量铜、银、锌

丁爱梅 张东光

(湖南株洲冶炼集团股份有限公司 质保部, 湖南 株洲 412004)

摘 要 建立了用火焰原子吸收光谱法在同一体系中连续测定铋锭中的铜、银、锌的方法。试样用硝酸溶解,在稀盐酸介质中,分别于原子吸收光谱仪波长 324.7, 328.1, 213.8 nm 处,使用空气-乙炔火焰连续测定铜、银、锌的含量。在最佳实验条件下,铜的质量浓度在 0.20~0.80 mg/L 范围内与吸光度线性关系良好,加标回收率为 94.5%~101.8%。银的质量浓度在 0.5~2.0 mg/L 范围内与吸光度成线性关系,加标回收率为 97.3%~102.6%。锌的质量浓度在 0.10~0.40 mg/L 范围内与吸光度成线性关系,加标回收率为 96%~106.3%。火焰原子吸收光谱法测定铋锭中的铜、银、锌,相对标准偏差($n=11$)均小于 8.0%,测定结果与理论值基本一致。

关键词 铋锭;火焰原子吸收光谱;痕量;铜;银;锌

中图分类号:O657.31;TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)01-0056-03

Successive Determination of Cu, Ag and Zn in High Purity Bismuth by Flame Atomic Absorption Spectrometry

DING Aimei, ZHANG Dongguang

(Department of Quality Control, Hunan Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou, Hunan 412004, China)

Abstract A method for the successive determination of Cu, Ag and Zn in high purity bismuth was developed by flame atomic absorption spectrometry. After the sample was pretreated by dissolving with nitric acid, it was determined by air-acetylene flame absorption spectrometry with Cu 324.7 nm, Ag 328.1 nm and Zn 213.8 nm as analytical lines in the diluted hydrochloric acid medium. Under the optimized experimental conditions, the linear correlations between concentration and absorbance of Cu, Ag and Zn were satisfied with the concentration ranges of 0.20~0.80 mg/L, 0.5~2.0 mg/L and 0.10~0.40 mg/L, respectively. The recoveries were 94.5%~101.8% (Cu), 97.3%~102.6% (Ag), and 96%~106.3% (Zn). The relative standard deviations (RSDs, $n=11$) were all less than 8% and the results were consistent with reference values.

Keywords bismuth; flame atomic absorption spectrometry; trace; copper; silver; zinc

0 前言

高纯铋锭(质量百分含量 $\geq 99.995\%$)用途广泛,常用于制作易熔合金、药品、半导体、超导体等。国家技术标准严格控制高纯铋锭中痕量元素铜、铁、

镉、银、锌、铅、砷、氯、碲的含量。其中,由于铜、银、锌三元素在生产和加工过程中易受污染,经常需要重复检测以找出污染原因。目前,痕量铜常采用双乙醛草酸二胺分光光度法^[1-3]或原子吸收光谱法^[4],痕量银常采用原子吸收光谱法^[5-6]或分光光度法^[7],痕量锌常采用原子吸收光谱法^[8-9]。也有文献记载

收稿日期:2014-10-15 修回日期:2014-11-13

作者简介:丁爱梅,女,工程师,主要从事有色冶炼铅锌等产品分析研究工作。E-mail:21468864@qq.com

铜、银、锌^[10]的连续测定的方法,但该方法仅适合分析含量较高的铜、银、锌量,且由于银量较高,样品处理过程较为复杂。以上这些方法实验过程较为繁琐,耗费大量的分析时间。在加入铋基体的稀盐酸介质中,建立了痕量元素铜、银、锌的火焰原子吸收光谱快速分析方法,尤其适合铜、银、锌三元素超标时的快速检验分析。

1 实验部分

1.1 仪器

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器公司),铜、银、锌空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

1.2 试剂

所用试剂均为优级纯,实验用水为二次蒸馏水。

铜标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取 1.000 0 g 金属铜($\omega_{\text{Cu}} > 99.95\%$)置于 250 mL 烧杯中,加入 15 mL 硝酸(1+3),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以硝酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

银标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取 1.000 0 g 金属银($\omega_{\text{Ag}} > 99.95\%$)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以硝酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

锌标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取 1.000 0 g 金属锌($\omega_{\text{Zn}} > 99.99\%$)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以硝酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

所有标准储备溶液使用时根据需要进行逐级稀释。

1.3 仪器工作条件

助燃气空气压力为 0.2 MPa,燃烧器高度均为 6.0 mm,燃烧器位置 5 mm,其它仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the instrument

元素	波长/ nm	光谱通带 宽度/nm	灯电流/ mA	负高压/ V	乙炔流量/ (mL·min ⁻¹)
Cu	324.7	0.2	3.0	300	2.000
Ag	328.1	0.2	3.0	300	1.800
Zn	213.8	0.2	2.0	300	1.800

1.4 实验方法

1.4.1 样品处理

称取 2 g(精确至 0.000 1 g)试样,置于 200 mL 烧杯中,随同试剂做空白试样,加入 20 mL HNO₃(1+1),低温加热溶解完全。加热蒸发至干,取下,稍冷,加入 10 mL HCl,用少量水吹洗杯壁,低温加热溶解盐类,冷却至室温。以水移入 50 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。

1.4.2 测定方法

准确移取适量的铜、银、锌标准溶液于 50 mL 容量中,加入 10 mL HCl,加入 2 g 铋基体,以水稀释至刻度,分别于原子吸收分光光度计波长 324.7, 328.1, 213.8 nm 处,使用空气-乙炔火焰,以水校正,分别测定铜、银、锌的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试样分解实验

对于高纯铋锭样品,加入 HNO₃ 在低温下即可溶解完全。通过实验,加入 15~25 mL HNO₃(1+1)即可将试样溶解完全,实验选择 HNO₃(1+1)的加入量为 20 mL。

2.2 介质及用量选择实验

移取一定量的铜、银、锌标准溶液于 50 mL 容量瓶中,分别加入不同量的 HNO₃, HCl, 按实验方法进行。结果表明,加入 5~12 mL HCl,同时测得铜、银、锌的吸光度稳定,实验选择加入的介质为 10 mL HCl。

2.3 基体影响

试样中有大量的铋基体存在,为了考察铋基体对测定结果是否有影响,实验配制了两组铜、银、锌的标准混合溶液,一组未加试样,另一组每个标准加入相同质量的试样。实验结果发现:未加试样的标准溶液测定的结果比加了试样的标准溶液测定的结果偏高。通过与各元素的分析结果对比,加了试样的标准溶液的测定结果与国家标准分析方法的结果较为吻合。由此可见,大量铋基体的存在对测定结果有影响,本实验通过标准加入法来消除这一影响。

2.4 共存元素的影响及消除

在 50 mL 溶液中,同时存在 60 μg 氯, 20 μg 铁, 20 μg 铅, 10 μg 砷、碲、锑时,按照实验方法测定,不干扰铜、银、锌的测定。

2.5 标准曲线

在选定的实验条件下,按实验方法进行测定,铜、银、锌标准曲线的线性范围、线性回归方程及相

关系数见表 2。

表 2 线性范围、线性回归方程及相关系数

Table 2 Linearity ranges, regression equations and correlation coefficients

元素	线性范围/%	线性回归方程	相关系数
Cu	0.000 2~0.003	$A = 0.091\ 67\rho + 0.001\ 7$	0.999 4
Ag	0.001 0~0.005	$A = 0.016\ 87\rho + 0.000\ 3$	0.999 6
Zn	0.000 2~0.002	$A = 0.308\ 3\rho + 0.000\ 3$	0.999 1

从表 2 可以看出,待测元素铜、银、锌线性方程相关系数均在 0.999 以上,线性良好。

2.6 精密度实验

按照选定的仪器条件和实验方法,随机测定几批铋锭试样,结果见表 3。

表 3 铋锭中铜、银、锌元素的测定结果

Table 3 Analytical results of the method /%

元素	Bi4022			Bi4034		
	平均值	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD	平均值	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD
Cu	0.000 8	0.000 6	7.5	0.002 5	0.000 07	2.8
Ag	0.001 6	0.000 06	3.8	0.000 8	0.000 06	7.5
Zn	0.000 5	0.000 033	6.6	0.001 0	0.000 08	8.0

从表 3 数据可以看出,铜、银、锌三元素的相对标准偏差均不大于 8.0%。

2.7 加标回收实验

在铋锭 Bi4022 样品中加各元素标准溶液,按实验方法进行处理并测定,加标回收率结果见表 4。

表 4 加标回收率实验结果

Table 4 Results of recovery test /μg

元素	加入量	测定总量	试样量	回收量	回收率/%
Cu	0.20	0.509		0.189	94.5
	0.40	0.727	0.32	0.407	101.8
	0.50	0.816		0.496	99.2
Ag	0.50	1.153		0.513	102.6
	1.0	1.625	0.64	0.985	98.5
	1.5	2.009		1.459	97.3
Zn	0.10	0.309		0.209	104.5
	0.20	0.392	0.20	0.192	96.0
	0.30	0.519		0.319	106.3

从表 4 可以看出,铜、银、锌三元素的加标回收率在 94.5%~106.3%,满足分析要求。

3 样品分析

为了验证方法的可靠性与准确性,按实验方法

随机测定了几种牌号的铋锭样品,并将测定结果与国家标准分析方法结果对照,实验室铜采用双乙醛草酰二脲分光光度法,银、锌分别采用火焰原子吸收光谱法,结果见表 5。

表 5 铋锭中各元素的比对测定结果

Table 5 Comparison tests of the method /%

元素	Bi3038		Bi4006		Bi4022		Bi4034	
	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值
Cu	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0008	0.0007	0.0025	0.0026
Ag	0.0023	0.0024	0.0052	0.0054	0.0016	0.0015	0.0008	0.0008
Zn	0.0005	0.0005	0.0012	0.0011	0.0005	0.0005	0.0010	0.0009

实验结果表明,铜、银、锌三元素的原子吸收光谱法测定结果与国家标准分析方法偏差小,结果基本吻合。

4 结论

通过原子吸收光谱连续测定方法,可以在较短的时间内得到铜、银、锌的测定结果,分析结果与国家标准分析方法结果相符。该法操作简单、快速,特别适合三元素超标时的快速检验分析,可以准确又快速地反应生产情况。

参考文献

- [1] 刘延荣,曾君莲,徐晓东. 乙醛-双环己酮草酰二脲光度法测定纯铝中铜[J]. 冶金分析,2005,25(5):91-92.
- [2] 李永权,张安靖,兰真. 双乙醛草酰脲二脲法测定茶叶中铜的方法探讨[J]. 预防医学情报志,2004,20(1):87-88.
- [3] 魏本郡,邹为和. 双环己酮草酰二脲分光光度法测铜的试验研究[J]. 山东电力技术,2003(6):45-46.
- [4] 刘立行,李金. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测量茶叶中的微量铜[J]. 分析仪器,1999(1):36-37.
- [5] 李林德. 原子吸收法测定铅矿石中银[J]. 冶金分析,2001,21(1):60-62.
- [6] 龚治湘,张晓敏. 玫瑰红银试剂吸附原子吸收光谱法测定矿石中微量银[J]. 黄金,1998,8(3):51-53.
- [7] 阮美云. X 粗铅副产品中微量银的测定[J]. 冶金分析,2001,21(3):58-61.
- [8] 王芳权. 火焰原子吸收光谱法测定奶粉中的锌含量[J]. 浙江海洋学院学报:自然科学版,2004,23(3):230-232.
- [9] 叶梅,朱兴琼. 火焰原子吸收光谱法测定芦荟中微量铁、锌含量[J]. 广东微量元素科学,2011,18(8):49-51.
- [10] 李承元,李蓉,补涛. 用火焰原子吸收光谱法连续测定银、铜、锌[J]. 黄金地质,2004,10(4):81-83.