

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2015.02.008

火焰原子吸收光谱法测定铜原尾矿中的铅

张光华

(北方铜业股份有限公司 计量检验部,山西 垣曲,043700)

摘要 铜原尾矿中硅含量较高,针对这一特性,提出了试样采用饱和氟化氢铵、盐酸、硝酸溶解,在硝酸(5%)介质中,于原子吸收光谱仪上,使用空气-乙炔火焰进行铅的测定,建立了铜原尾矿中铅的测定方法。研究表明铅的质量浓度在 $0.5\sim 3\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸光度 A 有良好的线性关系,方法的相对标准偏差 $0.92\%\sim 2.4\%$,加标回收率 $96.0\%\sim 106.0\%$,方法以3倍的空白溶液11次测定值的标准偏差作为检出限,检出限为 $0.08\ \mu\text{g}/\text{mL}$,方法准确、可靠。

关键词 原子吸收光谱法;铜原尾矿;铅

中图分类号:O657.31;TH744.12⁺5 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0039-04

Determination of Lead in Copper Original and Tailings by Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Guanghua

(Northern Copper Co., LTD., Metrology Inspection Department, Yuanqu, Shanxi 043700, China)

Abstract The content of silicon in copper original and tailings is generally high. According to this feature, copper original and tailings was digested with saturated ammonium hydrogen fluoride, hydrochloric acid and nitric acid. Lead content in 5% nitric acid medium was determined by atomic absorption spectrometry with air-acetylene flame. The results showed that a good linear relationship between the lead concentration and absorbance in the range of $0.5\sim 3\ \mu\text{g}/\text{mL}$. The relative standard deviation was $0.92\%\sim 2.4\%$ with $96.0\%\sim 106.0\%$ recovery. The detection limit was $0.08\ \mu\text{g}/\text{mL}$, calculated as three times the standard deviation of the blank ($k=3, n=11$). The established method is reliable and accurate.

Keywords atomic absorption spectrometry; copper original and tailings; lead

0 前言

铅,一种金属元素,可用作耐硫酸腐蚀、防丙种射线、蓄电池等的材料,其合金可作铅字、轴承、电缆包皮等之用,还可做体育运动器材铅球,应用广泛。

它在铜原尾矿中存在,原矿中铅对铜的浮选以及铜精矿品质会产生影响,尾矿中铅的含量将会影响环评,因此对铜原尾矿中铅的测定十分重要。铅的测定有多种方法^[1-4],对于铜原尾矿中铅的测定未

见报道。针对铜原尾矿中硅含量较高的特性进行了铅测定的研究。采用以饱和氟化氢铵、盐酸、硝酸溶解,在硝酸(5%)介质中用原子吸收光谱法测定铅的含量,测定范围: $0.001\%\sim 1.0\%$ 。该方法简捷易操作,准确度高,精密度好,可用于生产样品的测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂

盐酸、硝酸、硝酸、高氯酸、氟化氢铵(饱和溶液)

收稿日期:2015-01-19 修回日期:2015-03-06

作者简介:张光华,男,高级工程师,主要从事仪器分析、计量检验管理;E-mail:mlj721106032@sina.com

均为分析纯,实验用水为二次去离子水。

铅标准储备溶液(1 mg/mL):称取 0.100 0 g 金属铅(99.99%)置于 250 mL 烧杯中,沿杯壁加入 20 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿低温加热溶解,用水冲洗表面皿,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

铅标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 铅标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸用水稀释至刻度,混匀。

1.2 仪器及其工作条件

S4 型原子吸收光谱仪(美国热电公司),附铅空

心阴极灯,其工作最佳条件见表 1。

特征浓度:在与测定溶液的基体相一致的溶液中,Pb 的特征浓度应不大于 0.089 $\mu\text{g/mL}$ 。

精密度:用最高浓度的标准溶液测定其 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%。用最低浓度的标准溶液(不是“零”浓度的标准溶液)测定其 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高标准溶液吸光度的 0.5%。

工作曲线线性:将工作曲线按浓度等分成五段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度的差值之比,应不小于 0.8。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrumental operation conditions

测量元素	波长/nm	灯电流/mA	燃烧器高度/mm	狭缝宽度/nm	乙炔流量/(L·min ⁻¹)
Pb	217.0	7	7.0	0.5	1.1

1.3 实验方法

移取铅标准溶液 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。此系列铅标准溶液的浓度为 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

在与试料溶液测定相同的条件下,以“零”浓度标准溶液调零,测量标准溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标,以被测元素浓度为横坐标,分别绘制铅的工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 介质的选择

分别移取 2.00 mL 铅标准溶液放于一组 100 mL 容量瓶中,每组分别加入不同的介质盐酸(1+9)、硝酸(1+9)、硫酸(1+9)、王水(1+9)中,按实验方法,在选定的最佳仪器条件下测量铅的吸光度值,结果见表 2。

表 2 不同介质对铅吸光度的影响

Table 2 Influence of different medium on lead absorbance

介质	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	王水
铅的吸光度	0.126	0.135	0.204	0.129
	0.126	0.134	0.206	0.129
	0.127	0.135	0.205	0.129
	0.128	0.133	0.200	0.127
	0.127	0.135	0.207	0.128

由表 2 可见,介质为盐酸和王水时,铅的吸光度值较低;介质为硫酸时,铅的吸光度较高,但硫酸粘度大;介质为硝酸时,铅的吸光度值较高且稳定。所以实验选择硝酸(1+9)为测定介质。

2.2 酸度的选择

分别移取 2.00 mL 铅标准溶液于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 3, 5, 10 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。测量铅的吸光度值,结果见表 3。

表 3 硝酸浓度对铅吸光度的影响

Table 3 Influence of nitrate concentration on lead absorbance

硝酸浓度	3+97	5+95	10+90
铅的吸光度(2 $\mu\text{g/mL}$)	0.133	0.133	0.133
	0.132	0.132	0.134
	0.133	0.133	0.135

由表 3 可见,硝酸浓度在 3%~10%(V/V),铅的吸光度值均比较稳定,实验选用硝酸(5%)为介质。

2.3 共存元素干扰实验

分别移取 1.00, 2.00 mL 铅标准溶液置于两组 100 mL 的容量瓶中,加入一定量的共存元素于各容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。按实验方法及选定的仪器工作条件进行测定铅的吸光度值,结果表明 Cu(6 mg), As(0.5 mg), Ni(10 μg), Zn(5 mg), MgO(5 mg), Cd(100 μg), Fe(150 mg), Mo(30 μg), Co(25 μg), Mn(100 μg) 的共存元素不影响铅的测定。

2.4 溶样方法的选择

2.4.1 HCl+HNO₃ 溶解

分别称取 3 个试样(精确至 0.000 1 g)于不同的烧杯中(随同试样做空白实验),以少量水润湿试样,加入 10 mL 盐酸,盖上表面皿,煮沸 3~5 min,取下稍冷,加入 10 mL 硝酸,盖上表面皿,加热至近干,取下冷却。加入 10 mL 硝酸(1+1),用水吹洗表皿及杯壁,加热至沸。冷却后将试液移入 100 mL 容量瓶,以水稀释至刻度,混匀。移取 20 mL 5# 试样于 100 mL 容量瓶中并补加适量的硝酸使酸浓度与标准溶液一致,用水定容至刻度,混匀。

2.4.2 NH₄HF₂+HCl+HNO₃ 溶解

分别称取 3 个试样(精确至 0.000 1 g)于不同的聚四氟乙烯烧杯中(随同试样做空白实验),以少量水润湿试样,加入 3~5 mL 饱和氟化氢铵,于电热板低温处微微加热,取下加入 10 mL 浓盐酸,煮沸 3~5 min,取下加入 10 mL 浓硝酸,低温加热蒸至近干。加入 10 mL 硝酸(1+1),用水吹洗表皿及杯壁,加热至沸。冷却后将试液移入 100 mL 容量瓶,以水稀释至刻度,混匀。移取 20 mL 5# 试样于 100 mL 容量瓶中并补加适量的硝酸使酸浓度与标准溶液一致,用水定容至刻度,混匀。

将上述两种方法分解的试样溶液,在原子吸收光谱仪上按选定的工作条件与标准系列溶液同时测定铅的吸光度,减去随同试样空白实验溶液的吸光度,由线性回归方程式计算出试样中铅含量,结果见表 4。

表 4 不同试剂溶解测定铅含量

Table 4 Comparison of analytical results of Pb content by different reagents digestion /%

样品编号	HCl+HNO ₃			NH ₄ HF ₂ +HCl+HNO ₃		
1# (Q 5 g)	Q 000 6	Q 000 7	Q 000 9	Q 001 7	Q 001 6	Q 001 7
2# (Q 5 g)	Q 008 6	Q 008 8	Q 008 2	Q 009 7	Q 009 7	Q 010 0
5# (Q 1 g)	Q 303	Q 334	Q 340	Q 355	Q 354	Q 357

由表 4 可见,在 NH₄HF₂+HCl+HNO₃ 溶解时,试样的溶解效果最好,故实验选择 NH₄HF₂+HCl+HNO₃ 溶解试样。

2.5 称样量的选择

实验选择的称样量见表 5。

3 精密度实验

按实验方法分别称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g) 2#, 4#, 6#, 7# 试样各 11 份(随同试料做空白实验),

按照试样分析步骤进行分解、测定。结果见表 6。

表 5 样品的称样量及分取量

Table 5 The mass and dosage of sample

铅量/%	试料量/g	分取试液 体积/mL	硝酸(1+1)补 加量/mL
≤0.01	0.5		
≥0.01~0.20	0.2		
≥0.20~0.50	0.1	20.00	8
≥0.50	0.1	10.00	9

表 6 精密度实验

Table 6 Precision tests of the method(n=11) /%

样品编号	测定值				平均值	标准偏差	RSD
2#	Q 0099	Q 0097	Q 0097	Q 0097			
	Q 010	Q 0100	Q 0100	Q 0096	Q 0098	Q 00023	2.4
	Q 010	Q 0094	Q 0094				
4#	Q 130	Q 133	Q 132	Q 132			
	Q 132	Q 133	Q 133	Q 132	Q 132	Q 0014	1.1
	Q 130	Q 133	Q 129				
6#	Q 558	Q 557	Q 552	Q 553			
	Q 568	Q 577	Q 574	Q 577	Q 566	Q 0096	1.7
	Q 562	Q 570	Q 566				
7#	Q 924	Q 916	Q 908	Q 925			
	Q 916	Q 906	Q 906	Q 928	Q 916	Q 0084	0.92
	Q 908	Q 910	Q 924				

实验表明该方法相对标准偏差在 0.92%~2.4%,精密度较好。

4 方法加标回收实验

为了考察方法的准确度,分别称取不同量的 2#, 4#, 6# 样品,并在其中加入不同量的铅标准溶液,按实验方法进行分解试样,测定结果见表 7。

表 7 加标回收实验

Table 7 Recovery tests of the method /μg

样品编号	称样量/g	样品含铅量	加入铅量	测得铅量	回收率/%
2#	0.5001	49.01	50.00	97.00	96.0
4#	0.2003	264.4	300.0	582.3	106.0
6#	0.1001	566.6	600.0	1177.3	101.8

实验表明该方法加标回收率在 96.0%~106.0%,方法准确可靠。

5 结语

本方法解决了样品中硅含量高,会包裹样品而导致样品分解不完全的现象。铜原矿和尾矿中铅试样经过饱和氟化氢铵、盐酸、硝酸分解效果较好;试样在硝酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 217.0 nm 处测量铅的吸光度,

方法准确、干扰少、易操作、重复性好；方法的加标回收率在 96.0~106.0%，方法的准确度较高；方法的相对标准偏差 0.92%~2.4%，精密度较高；适用于测定铜原矿和尾矿中 0.001%~1.0% 的铅含量。

参考文献

- [1] 黄俭惠, 卢汉堤. 火焰原子吸收光谱法测定高锑烟尘中的银、铅、镉[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(4): 28-31.
- [2] 蒋小良, 胡佳文, 吴茵琪, 等. 微波消解-氢化物发生原子吸收光谱法测定大米中铅[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(1): 1-4.
- [3] 王娜, 张敏, 刘鹏, 神兴明. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定食品添加剂磷酸二氢铵中砷和铅[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(3): 61-63.
- [4] 肖晓辉, 彭海蛟. 高温灼烧除硫-火焰原子吸收光谱法连续测定硫精矿和硫渣中的铜、镉、铅、锌[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(增刊): 39-42.