

火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铋的含量

邬景荣^{1,2} 伍斯静^{1,2} 钟贵远^{1,2} 梁凤珍^{1,2} 吴雪英^{1,2}

(1 中国检验认证集团广西有限公司, 广西 防城港 538001;

2 广西中检检测技术服务有限公司, 广西 防城港 538001)

摘要 为了准确、快速测定粗锡中铋的含量,对火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铋的条件进行了研究,并建立了测定方法。确定了用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸进行溶解粗锡,经盐酸-氢溴酸除掉大量的锡、锑和砷,在盐酸-硝酸混合酸的介质中,用火焰原子吸收光谱法于 223.1 nm 处测定粗锡中铋的含量。通过条件实验研究了溶样方法、共存元素干扰、仪器条件等因素对测定结果的影响,在选定仪器参数条件下,加标回收率为 98.9%~105%,且测定值与电感耦合等离子体发射光谱法结果一致;相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 1.6%和 1.2%,结果准确性和重复性较高,适合粗锡等物料中铋的测定。

关键词 粗锡;火焰原子吸收光谱法;铋

中图分类号:O657.31;TH744.11 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2019)03-0051-04

Determination of Bismuth Content in Crude Tin by Flame Atomic Absorption Spectrometry

WU Jingrong^{1,2}, WU Sijing^{1,2}, ZHONG Guiyuan^{1,2}, LIANG Fengzhen^{1,2}, WU Xueying^{1,2}

(1. China Certification & Inspection Group Guangxi Co., Ltd., Fangchenggang, Guangxi 538001, China;

2. Guangxi Inspection Technology Service Co., Ltd., Fangchenggang, Guangxi 538001, China)

Abstract In order to accurately and rapidly determine the content of bismuth in crude tin, the determination conditions by flame atomic absorption spectrometry were investigated. The samples were digested with HCl-HNO₃-HClO₄-HF, evaporated them to dryness. Tin, stibonium and arsenic were volatilized by adding HCl-HBr, determination of bismuth content by flame atomic absorption spectrometry at 223.1 nm with the HCl-HNO₃. Digest method, influence of coexisting elements and instrument condition were discussed in this paper. This method has high determination recovery and repeatability, the determination recovery of bismuth was 98.9%—105%, and compared with ICP-AES method, the measured values was in agreement with the certified values. The determination RSD were 1.6% and 1.2%, when the samples were repeatedly measured($n=11$) with this method.

Keywords crude tin; flame atomic absorption spectrometry; bismuth

收稿日期:2019-01-11 修回日期:2019-02-28

作者简介:邬景荣,女,工程师,主要从事金属、矿石中无机元素的分析检测研究。E-mail:wujingrong02@163.com

本文引用格式:邬景荣,伍斯静,钟贵远,等. 火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铋的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3):51-54.

WU Jinrong, WU Sijing, ZHONG Guiyuan, et al. Determination of Bismuth Content in Crude Tin by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3):51-54.

前言

锡是有色金属的重要原料,也是人类最早使用的金属之一,在工业上用于制造各种合金,具有质地柔软、熔点低、延展性强、塑性强和无毒等优良特性,被广泛应用于电子、电气、化工、建材等工业和食品的包裹材料中。含锡 80% 以上的锡基轴承合金是机械工业普遍使用的耐磨材料,适用于制造汽轮机、飞机、内燃机的高温、高速轴瓦^[1-2]。随着经济的发展,其应用领域将不断扩大。

粗锡是由锡精矿经过还原熔炼得到,粗锡再经过火法冶金或者电解的方法才能得到高纯的锡产品,粗锡是锡精矿和精锡产品之间的中间产品^[3],是精锡的生产原料,也是非常重要的有色金属产品。粗锡中有很高含量的锡(质量分数大于 65%)^[1],较高含量的铅、铜、铋、锑、铁、砷、锌、银等杂质元素。这些杂质对锡的冶炼流程和锡的性质影响很大,准确测定出粗锡中杂质元素铋的含量,对生产工艺及最后成品精锡有重要的作用。因此有必要建立一种测定粗锡中铋含量的方法,以便更好地指导粗锡的冶炼。本文就粗锡样品的溶解、溶剂的配比、溶样时间、仪器条件等因素进行实验,最终建立用火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铋的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent AA240 火焰原子吸收光谱仪(美国安捷伦科技有限公司);电热消解板;250 mL 聚四氟乙烯烧杯。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、氢溴酸、盐酸-硝酸混合酸(3+1);

铋标准储备溶液(1.000 0 mg/mL):称取 0.5000g 金属铋($\omega_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$)用 100 mL 硝酸(1+1)溶解,加热溶解煮沸驱除氮的氧化物,冷却后定容至 500 mL;

铋标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):分取 25.00 mL 铋标准储备溶液于 250 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

实验所用试剂除特殊说明外都为优级纯;实验用水为一级水。

1.2 样品消解

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)试样置于 250 mL 的聚四氟乙烯烧杯中,用水浸润,加入 15 mL 盐酸,放置于电热消解板上,120 V 加热消解 10 min,加入

5 mL 硝酸,继续消解,驱除氮氧化物,加入 2 mL 高氯酸,1 mL 氢氟酸,加热溶样至冒高氯酸白烟并蒸发至近干,取下稍冷。沿壁加入 5 mL 盐酸、5 mL 氢溴酸,于电热板上加热蒸发除锡和锑,重复 3 次,蒸至近干,取下稍冷。加入 4 mL 盐酸-硝酸混合酸(3+1),低温加热溶解盐类,取下冷却至室温,定容至 100 mL,干过滤。根据表 1 进行分取试液,置于 100 mL 容量瓶中,补加相应体积的混合酸。

表 1 试液分取体积

Table 1 Divided solution test of sample		
铋含量/%	分取试液 体积/mL	加入盐酸-硝酸混合 酸体积/mL
>0.05~0.50	50	2.0
>0.50~2.50	20	3.2
>2.50~5.00	5	3.8

使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪 223.1 nm 处,以水调零,测定系列标准溶液的吸光度,减去系列标准溶液中“零浓度”浓度溶液的吸光度,以铋的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,并计算出铋元素的含量。

1.3 绘制工作曲线

移取浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的铋标准溶液于一组容量瓶中,配制最终浓度分别为 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的工作曲线,按 100 mL 溶液含 4 mL 的盐酸-硝酸混合酸的量加入混合酸。

1.4 测定

使用空气-乙炔火焰,于火焰原子吸收光谱仪 223.1 nm 处,测定铋标准曲线溶液和试液的吸光度,以铋的浓度、吸光度分别为横坐标和纵坐标,绘制工作曲线,扣除空白,计算出铋元素的含量。

2 结果讨论

2.1 样品消解方法

粗锡是由冶炼锡精矿而来,而锡精矿含有部分碳类和硅类等共存杂质元素,经过冶炼后,在粗锡中会有一定的杂质元素留存,因此,分别采用了不除碳和硅(盐酸-硝酸)、除碳(盐酸-硝酸-高氯酸)及除碳和硅(盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸)三种溶样方法进行对比实验,结果见表 2。实验发现,采用不除碳、硅的方式溶解试样,虽然能将样品溶解,但仍有少部分的酸不溶物及碳存在;采用除碳(盐酸+硝酸+高氯酸)的方法溶解试样,样品溶解后会有细小颗粒在烧杯底部,上述两种方法均造成分析结果偏低。用除碳和硅(盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸)的方式溶解

样品时,酸不溶物、碳都被溶解,溶出的样品非常清亮,减少了上机前过滤的操作步骤,因此实验选用除碳和硅(盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸)的溶样方法进行试样溶解。

表 2 消解方法

Table 2 Digestion methods

消解用酸	现象	测定值 $w/\%$			
		样品 A		样品 B	
盐酸-硝酸	有黑色碳质,出现爬壁现象,底部有不溶颗粒。	1.12	1.20	4.37	4.44
盐酸-硝酸-高氯酸	底部有不溶颗粒。	1.24	1.21	4.52	4.63
盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸	试样溶解完全,试液清亮。	1.30	1.26	4.77	4.86

2.2 基体干扰实验

粗锡中锡元素大于 65%^[1],经过波长射线 X 射线荧光光谱仪进行定性分析后发现,其它杂质元素主要有铅、铜、锑、砷、锌、银。具体见表 3。向 100 mL 容量瓶中加入 1.00 mL 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的铋标准溶液,再加入一定量铅、铜、锑、砷、锌和银元素作为基体进行干扰实验,测定结果见表 4。

表 3 粗锡中的共存元素

Table 3 Interference elements in crude tin

样品序号	共存元素含量/ $\%$						
	铅	铜	锑	砷	锌	铋	银
1 [#]	3.10	2.44	6.35	0.86	1.63	4.21	2.67
2 [#]	12.47	1.91	4.22	1.28	4.66	2.49	0.98
3 [#]	4.86	3.57	8.44	3.51	3.13	4.37	1.58
4 [#]	1.84	2.32	6.52	2.67	3.04	3.55	0.46

表 4 混合离子干扰实验测定结果

Table 4 Test result of mixed elements interference experiment

待测元素	加入共存离子/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
Bi	Pb(150)+Cu(100)+Sb(100)+As(50)+Zn(50)+Ag(50)	0.98

实验结果表明,在表 4 的离子加入量条件下,铋元素的测量结果在 $\pm 5\%$ 的允许误差范围内,共存离子对铋的测定干扰不大。

2.3 仪器条件的选择

分别在不同的分析线、灯电流、燃烧器高度、狭缝宽度、乙炔流量条件下,对铋标准溶液进行测定,确定了铋元素的最佳测定条件,具体如表 5 所示。实验表明,在表 5 的仪器条件下,测量的铋元素原子化效率最高,吸光度最大。

表 5 最佳仪器条件

Table 5 Optimum instrument condition

波长/ nm	乙炔流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	燃烧器 高度/mm	灯电 流/ mA	狭缝宽 度/nm
223.1	2000	7	4	0.2

2.4 工作曲线线性

在选定的最佳工作条件下,以铋浓度 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 为最大浓度建立工作曲线。实验表明:在 223.1 nm 波长下,铋量在 0~10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内符

合朗伯比尔定律。回归方程 $A=0.0184c-0.0003$,线性相关系数 0.9999。将铋的曲线浓度 0~10.00 $\mu\text{g/mL}$ 等分成五段,最高段 8~10 $\mu\text{g/mL}$ 吸光度的差值与最低 0~2 $\mu\text{g/mL}$ 段吸光度的差值之比为 $\frac{0.1842-0.01461}{0.0361+0.0003}=\frac{0.0381}{0.0364}=1.04>0.7$,满足灵敏度和工作曲线线性的要求(表 6)。

表 6 工作曲线

Table 6 Working curve

Bi 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸光度值	-0.0003	0.0361	0.0742	0.1110	0.1461	0.1842

2.5 精密度实验

将最高浓度与最低浓度标准溶液各测量 11 次,吸光度值及其标准偏差见表 7。即 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 及 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液的吸光度值精密度满足最小精密度要求。

表 7 精密度实验

Table 7 Tests of precision

Bi 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	吸光度						吸光度平均值	标准偏差
1.00	0.0175	0.0178	0.0176	0.0182	0.0179	0.0188	0.0179	0.00043
	0.0183	0.0180	0.0173	0.0175	0.0181			
10.00	0.1836	0.1842	0.1841	0.1839	0.1842	0.1841	0.1841	0.00038
	0.1838	0.1839	0.1840	0.1851	0.1839			

2.6 加标回收实验

选取 2[#] 和 10[#] 样品,按照实验方法进行加标回收实验,分析结果见表 8。

由表 8 可见,加标回收率在 98.9%~105%,该方法有较高的回收率,方法准确。

表 8 加标回收实验结果
Table 8 Results of standard recovery test

元素	样品	称样量/g	Bi 含量/%	稀释倍数	含量/ μg	加入量/ μg	测得/ μg	回收率/%
Bi	2 [#]	0.200 0	2.49	20	249	250	512	105
		0.200 0					506	103
	10 [#]	0.200 0	0.76	—	1 520	1 500	3 018	98.9
		0.200 0					3 004	99.9

2.7 准确度与重复性

选取 2[#] 和 3[#] 样品,按照实验方法进行实验,其溶液分别用火焰原子吸收光谱仪和电感耦合等离子

体原子发射光谱仪(ICP-AES,Optima8000)进行测定,其结果见表 9。

表 9 火焰原子吸收光谱法与电感耦合等离子体原子发射光谱法测定的结果
Table 9 Resultsof FAAS method and ICP-AES method

试样	FAAS 法结果/%						FAAS 法 平均结果/%	相对标 准偏差 RSD/%	ICP-AES 法结果平均值/%
2 [#]	2.59	2.52	2.48	2.58	2.57	2.55	2.54	1.6	2.57
	2.61	2.54	2.51	2.56	2.49				
3 [#]	4.26	4.17	4.22	4.31	4.20	4.19	4.23	1.2	4.31
	4.18	4.24	4.29	4.30	4.22				

根据表 9 对比可知,用火焰原子吸收光谱仪对 2[#] 和 3[#] 测定结果为 2.54%和 4.23%,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定结果分别为 2.57%和 4.31%,两种方法结果之差均小于 0.10%,可见火焰原子吸收光谱法和 ICP-AES 法同样具有较高的准确度,对 2[#] 和 3[#] 样品用火焰原子吸收光谱法进行重复性测定,其相对标准偏差(RSD, $n=11$)分别为 1.6%和 1.2%,可见重现性较好。

3 结论

根据粗锡的特点,采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸进行分解试样,盐酸-氢溴酸除去试样中的大量的锡、锑和砷,盐酸-硝酸溶解盐类,用火焰原子吸收光谱仪进行铋含量的测定。通过条件实验,加标回收率为 98.9%~105%,且测定值与电感耦合等离子体发射光谱法结果一致,准确度高;相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 1.6%和 1.2%,重现性好。方法溶样果好,操作简便、精密度和准确度高,满足粗锡中铋的分析,可以应用到粗锡的冶炼、贸易过程中的品质检验,具有很强的实用性。

参考文献

[1]曹宏燕主编.冶金材料分析技术与应用[M].北京:冶金

工业出版社,2008.
[2]范丽新,陆青. EDTA 滴定法测定粗锡中铅[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2017,37(5):68-72.
[3]李振昊,李文乐,孔繁华,等. 掺杂二氧化锡的应用研究进展[J]. 化工进展(Chemical Industry and Engineering Progress), 2010, 29(12):2324-2329.
[4]北京矿冶研究总院测试研究所. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.
[5]魏雅娟,吴雪英,江荆,等. 火焰原子吸收光谱法(AAS)测定银精矿中铋元素的含量[J]. 山东工业技术(Shandong Industrial Technology), 2018(7):225-226.
[6]何洁,贺与平. 火焰原子吸收光谱法测定锡基轴承合金中的铋[J]. 云南化工(Yunnan Chemical Technology), 2006, 33(2):61-62.
[7]何桥云. 锡矿石中铋的测定——火焰原子吸收光谱法[J]. 云南化工(Yunnan Chemical Technology), 2017, 44(5):67-70.
[8]王嘉盛. 火焰原子吸收光谱法测定锡锭中痕量杂质元素[J]. 蓄电池(Storage Battery), 2003, 40(3):143-144.
[9]全国有色金属标准化技术委员会. 锡化学分析方法第 3 部分:铋量的测定火焰原子吸收光谱法:GB/T3260. 3—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
[10]全国有色金属标准化技术委员会,锡阳极泥化学分析方法第 3 部分:铜量、铅量和铋量的测定火焰原子吸收光谱法:YS/T1116. 3—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2016.