

铅锡合金的预处理及锡、硒的 ICP-AES 法测定

方奕文, 宋一兵, 孙长勇, 薛亮, 余林

汕头大学化学系, 广东 汕头 515063

摘要 用“锯末法”从铅锡合金锭中取样,并用硝酸和酒石酸的混合溶液溶解样品,再经过适当的处理后,用 ICP-AES 法测定样品溶液中锡和硒的含量。结果表明,锡的加标回收率为 96.2%; 硒的加标回收率为 92.1%, 11 次测定的 RSD($n=11$) 小于 3.56%。方法操作方便,分析速度快,结果准确。方法已用于铅锡合金产品中锡、硒的测定,取得满意的结果。

主题词 电感耦合等离子原子发射光谱; 铅-锡合金; 锡; 硒

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0561-03

引言

铅锡合金是最广泛使用的铅合金,低锡的铅锡合金目前已被广泛应用于阀控密封式铅酸蓄电池中^[1,2]。为改善低锡合金的性能,可在合金中添加硒,硒的加入可以防止铅锡合金在使用过程的开裂。含硒的铅锡合金中锡、硒含量的高低,对蓄电池的性能有很大的影响,测定含硒的铅锡合金中锡、硒的含量,具有重要的现实意义。

测定铅锡合金中锡、硒的含量,我国已于 1983 年制订了《铅基合金化学分析方法》国家标准^[3]。标准中锡的测定采用结晶紫外光度法和溴酸盐容量法,硒的测定采用示波极谱法。由于标准方法较为复杂、花时多,研究者为寻找新的方法正在努力地探索^[4,5]。ICP-AES 法由于具有同时测定多个样品中的多种元素的优点而被广泛应用于合金中微量元素的分析^[6-8],本文利用 ICP-AES 法同时测定铅锡合金样品中锡、硒的含量,取得了满意的结果。

1 试验部分

1.1 试剂

硝酸,分析纯(广州化学试剂厂);酒石酸,分析纯(广州化学试剂厂)。

1.2 仪器及分析条件

ICPS-1000 IV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津公司)。仪器工作条件:工作频率 27.12 MHz、入射功率

1.2 kW、载气流量 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、观测高度 15 mm、积分时间 5 s。

1.3 标准溶液的配制

取购置的标准溶液按逐级稀释的方法配制标准溶液系列,如表 1 所示。

Table 1 Standard solution series ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

| 元素 | STD-1 | STD-2 | STD-3 | STD-4 | STD-5 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sb | 5 | 2 | 0.8 | 0.10 | 0 |
| Se | 5 | 2 | 0.8 | 0.10 | 0 |

1.4 样品预处理

先将 1 g 酒石酸、8 mL 去离子水和 8 mL 浓硝酸配制成硝酸-酒石酸混合溶液,备用。然后准确称取 0.500 0~1.000 0 g 铅锡合金锯末样品,置于 100 mL 烧杯中,加入硝酸-酒石酸混合溶液 10 mL,搅拌均匀后,于电热板上微火加热至样品完全溶解,取出冷却后,定容于 100 mL 容量瓶中。同法作试剂空白。

1.5 分析谱线的选择

半定量分析预处理后的铅锡合金样品中存在的元素和大概含量,查询仪器配套的光谱专家系统的数据,找出存在离子不产生干扰或干扰小的谱线,结果如表 2 所示。

Table 2 Analytical wavelengths

| 元素 | λ/nm | 元素 | λ/nm |
|----|---------------------|----|---------------------|
| Sb | 206.830 | Se | 196.0262 |

收稿日期: 2005-01-06, 修订日期: 2005-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(20143004)资助项目

作者简介: 方奕文, 1968 年生, 汕头大学化学系副教授

2 试验结果及讨论

2.1 取样方法的确定

由于某些成分在铅锡合金中出现的密度偏析现象,使得取样点、取样方式的选择变得非常重要,正确的取样方法将有助于提高检测结果的准确度。取样方法主要有“钻屑法”、“锯末法”、“滚碎法”、“车削法”等,“锯末法”所取的样品最具有总体代表性^[9],故本试验选用的是“锯末法”取样方法。

2.2 样品预处理方法的确定

查文献可知,铅易溶于硝酸,加热时溶于盐酸和硫酸;锡溶于王水及热硫酸,也溶于硝酸-酒石酸的混合溶液中,在浓硝酸中生成不溶的四氧化二锡;硒溶于硝酸、浓硫酸,也溶于王水^[10]。结合三种单质的溶解性质,选用硫酸或王水进行处理,结果皆不理想,两种方法都有不溶于水的白色沉淀产生。改用硝酸-酒石酸的混合溶液进行处理,效果明显,溶液澄清,故本试验选用该预处理方法。具体处理过程如 1.4 节所述。

2.3 分析结果

按照设定的分析程序,分别测定标准溶液、空白溶液和试样溶液。测得结果如表 3 所示。

2.4 精密度试验

对样品进行 11 次分析测定,计算相对标准偏差,结果如表 3 所示。

Table 3 Analytical results of sample and precision test($n=11$)

| 元素 | 含量 $/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 检出限* $/(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 占合金 百分含量/% | RSD/% |
|----|---|---|---------------|-------|
| Sb | 10.301 | 4.240 | 1.513 | 3.56 |
| Se | 0.116 | 7.452 | 0.017 | 2.38 |

*表 3 中的检出限按参考文献^[11]的方法计算。

2.5 方法的准确度

在预处理之前,将一定量锡和硒添加到样品中,然后用 1.4 节所述的方法对其进行预处理,分析样品溶液中锡、硒

的含量,计算回收率,结果如表 4 所示。

Table 4 The test of recovery

| 元素 | 原含量 $/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 加入量 $/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 测得总值 $/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 回收率/% |
|----|--|--|---|-------|
| Sb | 10.301 | 5.0 | 15.111 | 96.2 |
| Se | 0.116 | 5.0 | 4.721 | 92.1 |

2.6 共存元素的影响及其处理方法

在本试验中,锡的存在不会对硒的测量产生干扰,硒的存在也不会对锡的测量产生影响。根据半定量测得的锡、硒和其他元素的含量可知,锡、硒的测量不受其他存在元素的干扰(包括基体元素)。

由于合金来源不同,其组成也不同,当样品溶液中存在元素对锡、硒的测定会产生干扰时,可以采用以下的方法处理。

(1)定性分析样品溶液以确定样品溶液中存在的所有元素。

(2)查询仪器配套的光谱专家系统的数据,了解共存元素的干扰情况。

(3)选用适当的谱线半定量了解样品中干扰元素和被干扰元素的大概含量。当确定样品中某种元素的含量足以对锡或硒的测定产生干扰时,可放弃灵敏度最高的谱线而选用灵敏度低一档次的谱线进行测量。

(4)若系统所提供的谱线都不符合要求,可根据样品的具体情况,考虑其他除干扰的方法。

3 结 论

(1)用“锯末法”取样,所取的样品最能代表原来的样品组成。

(2)用硝酸和酒石酸的混合溶液预处理样品,样品的预处理效果较好。

(3)用 ICP-AES 法同时测定铅锡合金样品中锡、硒的含量,方法操作简单、效率高、结果准确,对于铅锡合金生产厂家的产品质量控制具有很好的指导意义。

参 考 文 献

- [1] DONG Bao-guang, ZHANG Qiu-dao, MU Jun-jiang, et al(董保光, 张秋道, 穆俊江, 等). *Material Science and Technology(材料科学与工艺)*, 1995, 3(1): 67.
- [2] Matucha K H, DING Dao-yun, et al(马图哈 K H, 丁道云, 等). *Structure and Properties of Nonferrous Alloys(非铁合金的结构与性能)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1998. 69.
- [3] China's National Standard, GB-4103-83(中国国家标准, GB-4103-83). Beijing: China's National Standard Press(北京: 中国标准出版社), 1998.
- [4] LI Song-rui(李松瑞). *Pb and Pb Alloy(铅及铅合金)*. Changsha: Central South University of Technology Press(长沙: 中南工业大学出版社). 1996. 499.
- [5] LI Ai-ling, ZHENG Gui-lin, JIANG Wan-chao(李爱玲, 郑桂林, 蒋万超). *Battery(电池)*, 1994, 19(1): 37.
- [6] HE Hai-cheng, ZHANG Guang-xia, HUANG Zhi-rong, HE Xi-wen, HUANG Xin-ping, YANG Ti-shao(何海成, 张光霞, 黄志荣, 何锡文, 黄新平, 杨体绍). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(7): 887.
- [7] ZHONG Zhi-guang, BIAN Qun-zhou, ZHENG Jian-guo, CHEN Pei-ling, LIU Chong-hua(钟志光, 卞群洲, 郑建国, 陈佩玲, 刘崇华). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(1): 83.
- [8] ZHAO Ai-dong, CHEN Hong-li(赵爱东, 陈洪利). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(5): 647.
- [9] WANG Qing-ming, HE Hong-xi(王清明, 贺鸿喜). *Battery(电池)*, 1995, 20(1): 26.
- [10] GU Yi-dong(顾翼东). *Chemical Dictionary(化学词典)*. Shanghai: Shanghai Dictionary Press(上海: 上海辞书出版社), 1989.
- [11] FANG Yi-wen, JIA Li, YU Lin, SONG Yi-bing, SUN Chang-yong(方奕文, 贾丽, 余林, 宋一兵, 孙长勇). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(1): 73.

Pretreatment of Lead-Antimony Alloy and Determination of Antimony and Selenium Using ICP-AES

FANG Yi-wen, SONG Yi-bing, SUN Chang-yong, XUE Liang, YU Lin
Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China

Abstract The sample was obtained from original sample using "sawing method" and was dissolved with a mixed solvent of nitric acid and tartaric acid. After the sample solution was pretreated with a series of methods, Sb and Se were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results show that the recovery of standard addition of Sb was 96.2% and that of Se was 92.1%, and that the relative standard deviations($n=11$) were smaller than 3.56%. The method is efficient, accurate and easy to operate, and has been applied to the determination of Sb and Se in Pb-Sb alloy products with satisfactory results.

Keywords Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Pb-Sb alloy; Antimony; Selenium

(Received Jan. 6, 2005; accepted Apr. 25, 2005)