

铋和二氧化锰共沉淀分离-火焰原子吸收光谱法 测定铅锭中铋

赵 义, 周 龙

(桂林理工大学南宁分校, 广西南宁 530001)

摘 要: 铅锭样品经硝酸(1+3)溶解, 分别用氨水和硝酸(1+3)调节溶液的 pH 值约为 3.1, 加入 10 mL 100 g/L 硝酸锰溶液, 于 70 °C 的温度下, 在 0.47~0.70 mol/L 硝酸中加入 10 mL 10 g/L 高锰酸钾溶液并不断搅拌, 利用二氧化锰与铋共沉淀的特性实现了铋与基体铅的分离, 将过滤所得沉淀用盐酸双氧水混合酸(49+2)溶解, 以 10%~25%(V/V) 盐酸为测定溶液介质, 选择 223.1 nm 为测定波长, 建立了火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定铅锭样品中铋的方法。在选定的仪器条件下, 铋在 0.50~5.00 μg/mL 范围内和其对应的吸光度呈良好的线性关系, 相关系数 $r=0.9998$, 铋的方法检出限为 0.0028 μg/mL。干扰试验表明, 铅锭中分离后余下的铅及其他元素不干扰对铋的测定。将实验方法应用于 4 个质量分数为 0.00039%~0.062% 的铅锭标准样品中铋的测定, 结果与认定值基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=11$) 在 0.67%~8.1% 之间, 加标回收率为 98%~102%。

关键词: 二氧化锰; 铋; 共沉淀; 铅锭; 火焰原子吸收光谱法(FAAS)

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2017)02-0013-05

铅的主要用途是制造蓄电池, 在工业上、生活中、军事、考古等方面应用较为广泛。铋是铅锭中一种有害元素, 不论铅锭应用在什么领域, 都应对其含量进行测量和控制。铅锭中铋的测定方法较多, 有光度法^[1-2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3-4]、氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)^[5-6]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[7]等。刘长东等^[7]采用硝酸溶样, 硫酸沉淀样品中铅, 通过测定上层清液中的铋和铋, 建立了用 FAAS 测定了纯铅中铋和铋的方法。因二氧化锰具有可与金属元素共沉淀的性质, 故常用于对各种金属元素测定前的分离。吴洪珍等^[8]采用二氧化锰共沉淀-金属炉原子吸收法测定了铜中锡、铋、铋; 韩春玉等^[9]采用水合二氧化锰共沉淀分离, FAAS 测定了铝及铝合金中痕量铅; 唐华应等^[10]采用二氧化锰吸附共沉淀分离二安替比林甲烷(DAPM)光度法测定了钒基试样中微量铋; 汪明礼等^[11]采用铋盐共沉淀分离富集, FAAS 测定了酱油中痕量铅, 等等。本文在前人工

作基础上, 采用硝酸溶解试样, 在 0.46~0.70 mol/L 硝酸中, 利用硝酸锰和高锰酸钾反应生成的二氧化锰与铋共沉淀实现了铋与基体铅的分离, 然后用盐酸双氧水混合酸(49+2)溶解沉淀, 在盐酸体系中, 采用 FAAS 对试液中的铋进行测定, 建立了铅锭中铋质量分数在 0.0001%~0.10% 之间的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和测定条件

TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用公司); 铋空心阴极灯。

原子吸收分光光度计测定工作条件: 测定波长为 223.1 nm, 灯电流为 3.0 mA, 光谱带宽为 0.2 nm, 空气流量为 1300 mL/min, 燃烧气流量为 1200 mL/min, 燃烧器高度为 5.0 mm。

1.2 主要试剂

铋标准溶液: 100 mg/L, 称取 0.1000 g 铋(铋的质量分数应不小于 99.99%) 置于 200 mL 烧杯

收稿日期: 2016-05-03

基金项目: 2016 年度广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目(KY2016YB907)

作者简介: 赵 义(1967—), 男, 高级工程师, 主要从事分析化学和无机化学工艺的研究与教学工作; E-mail: 361931580@qq.com

中,加入 20 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 90 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀;100 g/L 硝酸锰溶液:往 400 mL 水中缓慢加入 100 mL 500 g/L 硝酸锰溶液(国药集团化学试剂有限公司);盐酸双氧水混合酸(49+2):往 98 mL 盐酸(1+1)加入 2 mL 30%(体积分数)过氧化氢,混匀,用时现配;甲基橙溶液:20 g/L,称取 2 g 甲基橙溶解于 100 mL 水中,混匀;高锰酸钾溶液:10 g/L,称取 1 g 高锰酸钾溶解于 100 mL 水中,混匀。

其他试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

按表 1 称取铅锭样品(精确到 0.000 1 g),置于 500 mL 烧杯中,加入相应体积的硝酸(1+3)(见表 1),盖上表面皿,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,用水洗表面皿及杯壁,冷却至室温。加入 2~3 滴甲基橙溶液,用氨水调至溶液变黄色,再用硝酸(1+3)滴至溶液恰变红色(此时溶液 pH 值约为 3.1),并过量 10 mL,加 10 mL 100 g/L 硝酸锰溶液。加水稀释至体积约为 100 mL,加热溶液至 70 °C,在不断搅拌下滴加 10 mL 高锰酸钾溶液,继续搅拌 2.0 min,加热煮沸 3.5 min,用水洗涤表面皿和杯壁,静止 4 min。用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 5~12 次,弃去滤液,用 20 mL 温盐酸双氧水混合酸(49+2)分次将沉淀溶解于原烧杯中,用热水洗涤滤纸 3~5 次,将溶液低温蒸发至体积为 10 mL 左右,用少量水洗涤表面皿及杯壁,冷却至室温。移入相应体积的容量瓶中(铋质量分数在 0.000 1 0%~0.004 0%之间直接移入 25 mL 容量瓶中,铋质量分数在 0.004 0%~0.10%之间移入 50 mL 容量瓶中,并补加 20 mL 盐酸(1+1)),以水稀释至刻度,混匀。随同试样做试剂空白。用原子吸收光谱法,在给定的仪器工作参数下以试剂空白为参比,测定试样溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试样量和溶解方法

由于铅锭中铋含量测定范围较宽、跨度大(见表 1),不同含量段的铋量,应称取不同质量的样品,才能保证测定的铋落在校准曲线范围内。对铅锭的溶解试验表明,用硝酸(1+1)或硝酸(1+2)进行溶解时,试样较长时间难以溶解;用硝酸(1+3)或硝酸(1+4)溶解试样时,试样能够溶解完全,且分解速度较快。为了避免试样分解过程中蒸发时间较长会带走铋,且兼顾不同的称样量,实验最终选择按照表 1 加入不同体积的硝酸(1+3)来分解试样,并保证样品溶解完全。

2.2 共沉淀时硝酸的浓度

称取 10.0 g 高纯铅(铋的质量分数小于 0.000 01%),置于 500 mL 烧杯中,加入 2.00 mL 铋标准溶液、60 mL 硝酸(1+3),按实验方法操作,考察了溶液中硝酸的浓度对测定的影响。结果表明,溶解后的样品溶液,分别用氨水和硝酸(1+3)调节溶液 pH 值约为 3.1 后,再加入过量 10 mL 硝酸(1+3)、10 mL 100 g/L 硝酸锰溶液,用水稀释溶液,在加入高锰酸钾前控制稀释液总体积在 80~120 mL 范围时,试验测得的铋与理论值基本一致。这说明控制稀释液中的硝酸(1+3)体积与总体积之比在 1/12~1/8 之间,即硝酸的浓度为 0.46~0.70 mol/L 时,铋和二氧化锰可共沉淀完全。实际测定过程中,试验选择在加入高锰酸钾前控制稀释液总体积为 100 mL。

2.3 共沉淀时的温度

称取 10.0 g 高纯铅(铋的质量分数小于 0.000 01%)置于 500 mL 烧杯中,加入 2.00 mL 铋标准溶液、60 mL 硝酸(1+3),按实验方法操作,考察二氧化锰和铋共沉淀时温度对测定的影响。结果表明,控制温度在 60~80 °C 之间,试验测得的铋与理论值一致,这说明铋和二氧化锰可共沉淀完全;温度低于 60 °C 或超过 80 °C,测定结果明显偏低,这说明铋和二氧化锰共沉淀不完全。在样品测定过程中选择 70 °C 为宜,上下温差不超过 5 °C。

2.4 100 g/L 硝酸锰溶液用量

称取 10.0 g 高纯铅(铋的质量分数小于 0.000 01%),置于 500 mL 烧杯中,加入 2.00 mL 铋标准溶液、60 mL 硝酸(1+3),按实验方法操作,考察了 100 g/L 硝酸锰溶液用量对测定的影响。结果表明,100 g/L 硝酸锰溶液用量在 5~12 mL 之间,铋的测定值与理论值一致。实验选择加入 10 mL

表 1 试样量和样品分解用硝酸(1+3)用量

Table 1 Sample mass and nitric acid (1+3) dosage for sample decomposition

铋含量 Bismuth content w/ %	试样质量 Sample mass/g	硝酸(1+3)的体积 Volume of nitric acid (1+3)/mL
0.000 10~0.000 50	10.00	60
>0.000 50~0.001 0	5.00	50
>0.001 0~0.004 0	2.50	30
>0.004 0~0.010	1.50	30
>0.010~0.050	0.50	10
>0.050~0.10	0.25	10

100 g/L 硝酸锰溶液。

2.5 高锰酸钾溶液用量

称取 10.0 g 高纯铅(铋的质量分数小于 0.000 01%), 置于 500 mL 烧杯中, 加入 2.00 mL 铋标准溶液、60 mL 硝酸(1+3), 按实验方法操作, 考察了高锰酸钾溶液用量对测定的影响。结果表明, 高锰酸钾溶液用量在 7~13 mL 之间, 铋的测定值与理论值一致。实验选择加入 10 mL 高锰酸钾溶液。

2.6 沉淀分离过程中其他条件

试验表明, 控制共沉淀时搅拌时间为 1~3 min, 煮沸时间为 3~5 min, 沉淀静止时间为 1~5 min 的条件进行沉淀过滤, 沉淀洗涤 6~10 次, 沉淀经盐酸双氧水混合溶液溶解后再用滤纸洗涤 2~6 次, 所测得铋的结果与理论值一致, 这说明铋和二氧化锰可共沉淀完全, 即实验方法中选择的共沉淀时搅拌时间、煮沸的时间、沉淀静止时间、沉淀洗涤次数满足对铋测定的要求。

2.7 沉淀溶解时盐酸用量及测定酸度

铋和二氧化锰共沉淀, 实质是二氧化锰吸附铋而形成的。为了让测定铋的结果准确可靠, 用单一硝酸或盐酸很难将二氧化锰完全溶解, 不利于完全解除其对铋的吸附。在硝酸或盐酸中加入双氧水, 可增加溶液的氧化性, 以确保二氧化锰溶解完全。试验表明, 用 20 mL 硝酸双氧水混合酸(49+2)溶解二氧化锰, 在后续溶液蒸发过程中较难除尽多余的双氧水, 影响对铋的测定; 用 20 mL 盐酸双氧水混合酸(49+2)溶解沉淀, 在低温下蒸发双氧水容易除尽, 操作好控制。

通过在 100 mL 容量瓶中加 2 mL 铋标准溶液和不同量的盐酸来考察盐酸酸度对铋测定的影响。结果表明, 测定体系中盐酸浓度在 10%~25% (V/V) 之间, 试验测得的铋与理论值一致。由于在沉淀蒸发过程中盐酸会有所损失, 故测定液中盐酸的酸度不易精确控制。实际测试过程中, 通过控制加 20 mL 温盐酸双氧水混合酸(49+2)分次溶解沉淀蒸发后直接定容到 25 mL 或再补加 20 mL 盐酸(1+1)后定容到 50 mL 容量瓶进行样品中铋的测定。

2.8 校准曲线和检出限

于 7 个 100 mL 容量瓶中各加入 30 mL 盐酸(1+1)及不同的铋标准溶液, 配成质量浓度分别为 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的铋系列标准溶液, 以水稀释至刻度, 混匀。在给定的仪器条件下进行测定, 以铋的质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。结果表明, 7 个不同浓度的标准溶液中, 两个最高浓度标准溶液吸光度的差值与最低标准溶液吸光度和零浓度溶液吸光度的差值之比为 1.02, 此差值接近 1, 大于 0.70^[12], 线性回归方程为 $Y = 0.100\ 06\ X - 0.000\ 1$, 相关系数 $r = 0.999\ 8$ 。对铋的质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液进行 10 次测定, 求得其吸光度的平均值为 0.009 7, 标准偏差 $S = 0.000\ 274$ 。按 $DL = \rho sk / A$ (k 取 2, $\rho = 0.05\ \mu\text{g/mL}$, $A = 0.009\ 7$)^[12] 计算得到方法的检出限(DL)为 0.002 8 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.9 共存元素的干扰及消除

在波长 223.1 nm 下测铋, 因铅在此波长下也有吸收, 故铅会严重干扰铋的测定。若用氯离子沉淀法沉淀分离铅, 由于氯化铅的容度积 1.6×10^{-5} (298.15 K) 较大, 且浓度较高的盐酸又会与氯化铅反应形成可溶性络合物, 因此采用该法除铅较难控制; 若用硫酸根离子与铅沉淀来分离铅, 随着硫酸铅沉淀的增多, 其吸附铋的能力增强, 会造成铋的测定结果偏低。故实验最终采用二氧化锰与铋共沉淀法来分离铅。称取 10.0 g 高纯铅(铋的质量分数小于 0.000 01%), 置于 500 mL 烧杯中, 分别加入 2 mg 锑、4 mg 铜、0.4 mg 砷、0.2 mg 锡、1.2 mg 铁、0.2 mg 锌、0.3 mg 银和 10 mg 锰以及 2.00 mL 铋标准溶液, 再加入 60 mL 硝酸(1+3), 以下按实验方法进行各元素单独和综合干扰试验。结果表明, 按照实验方法对铅分离后, 铅的干扰可被消除; 上述量的共存元素均不干扰铋的测定。

2.10 精密度和回收率试验

取 4 个不同含量水平的铅铋样品, 按照实验方法进行铋的测定, 同时加一定量的铋标准溶液进行加标回收试验, 结果见表 2。

表 2 精密度及回收率试验

Table 2 Results of precision and recovery test

试样编号 Sample No.	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD($n=11$)/%	本底值 Background value/ μg	加标量 Added/ μg	测得总量 Total found/ μg	回收率 Recovery/%
01	0.000 39	8.1	39.00	60.00	97.80	98
02	0.002 0	1.4	50.00	50.00	101.00	102
03	0.009 4	0.67	140.00	50.00	190.00	100
04	0.034	1.8	168.00	30.00	197.62	99

3 样品分析

按实验选定的最佳条件,对 4 个不同质量分数的铅锭标准样品分别进行 11 次独立测定,结果见表 3。

表 3 铅锭标准样品中铋的测定结果

Table 3 Determination results of bismuth in lead

ingots CRM		w/%	
标准样品编号 CRM No.	研制单位 Development Institute	认定值 Certified	测定值 Found
Pb99.994		0.003 9	0.003 8
Pb99.985	沈阳准源科技	0.014	0.015
Pb99.970	有限公司	0.034	0.033
Pb99.940		0.061	0.062

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局. GB/T 4103.5—2000 铅及铅基合金化学分析方法 铋量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2000.

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T4103.5—2012 铅及铅基合金化学分析方法 第 5 部分:铋量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[3] 李虬玉. ICP-AES 法测定铅锭中锡、锑、砷、铋、铜、锌、铁、银[J]. 汽车科技,1994,119(3):55-59.

[4] 杨秀艳,韩艳萍. ICP-OES 法测定铅锭中微量杂质元素[J]. 蓄电池,2013,50(3):137-139.
YANG Xiu-yan,HAN Yan-ping. Determination of trace impurity elements in lead by ICP-OES[J]. Battery,2013,50(3):137-139.

[5] 张遴,卢玉琦,高若煜,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅锭中砷铋[J]. 理化检验:化学分册,2000,36(1):26-28.
ZHANG Lin,LU Yu-qi,GAO Ruo-yu,et al. Determina-

tion of arsenic antimony and bismuth in lead ingots by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,2000,36(1):26-28.

[6] 冯先进. 氢化物-原子荧光光谱法测定高纯铅中微量铋的方法研究[J]. 矿冶,2002,11(3):96-98.
FENG Xian-jin. Study on determination method of trace bismuth in high pure lead metal by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Mining & Metallurgy,2002,11(3):96-98.

[7] 刘长东,国凤杰. 火焰原子吸收光谱法连续测定纯铅中铋[J]. 理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis),2004,40(2):100,102.

[8] 仓田奈津子,吴洪珍. 二氧化锰共沉淀金属炉原子吸收法测定铜中锡、锑、铋[J]. 有色矿冶,1991(4):56-61.

[9] 韩春玉,郭阳,张颖,等. 火焰原子吸收光谱法测定铝及铝合金中痕量铅的新方法——水合二氧化锰共沉淀分离富集技术在铝工业分析中的应用[J]. 轻金属,2008(4):66-68.
HAN Chun-yu, GUO Yang, ZHANG Ying, et al. The new method of the determination of trace lead in aluminum or aluminum alloys by FAAS-The application of the separation and concentration methodologies by Hydrated manganese dioxide co-precipitation in aluminum industry analysis[J]. Light Metals,2008(4):66-68.

[10] 唐华应,王心坦. 二氧化锰吸附共沉淀分离 DAPM 光度法测定钒基试样中微量铋[J]. 四川有色金属(Sichuan Nonferrous Metals),1995(3):30-33.

[11] 张毅,汪明礼,李振东. 铋盐共沉淀分离富集火焰原子吸收法测定酱油中痕量铅[J]. 光谱仪器与分析(Spectronic Instruments and Analysis),2003(2):24-25.

[12] 中华人民共和国冶金工业部. GB/T 7728—1987 火焰原子吸收光谱法通则[S]. 北京:中国标准出版社,1987.

Determination of bismuth in lead ingots by flame atomic absorption spectrometry after co-precipitation separation with bismuth and manganese dioxide

ZHAO Yi,ZHOU Long

(Guilin University of Technology at Nanning,Nanning 530001,China)

Abstract: The lead ingot sample was dissolved with nitric acid (1+3). The pH of sample solution was adjusted to about 3.1 with ammonia and nitric acid (1+3). After adding 10 mL of 100 g/L manganese nitrate

solution, 10 mL of 10 g/L potassium permanganate solution was added into 0.47-0.70 mol/L nitric acid at 70 °C under stirring. The separation of bismuth from matrix lead was realized by the co-precipitation characteristic between manganese dioxide and bismuth. The precipitate was dissolved with hydrochloric acid-hydrogen peroxide mixture (49+2). The determination method of bismuth in lead ingots by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was established using 10%-25% (V/V) as determination medium and 223.1 nm as determination wavelength. Under the selected optimal instrumental conditions, the concentration of bismuth in range of 0.50-5.00 $\mu\text{g/mL}$ showed good linearity to its corresponding absorbance with correlation coefficient of $r=0.9998$. The detection limit of bismuth in this method was 0.0028 $\mu\text{g/mL}$. The interference tests showed that the residual lead and other elements in lead ingots had no interference with the determination of bismuth. The experimental method was applied to the determination of bismuth in four lead ingot standard samples with mass fraction of 0.00039%-0.062%. The found results were basically consistent with the certified values. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) were between 0.67% and 8.1%. The recoveries were between 98% and 102%.

Key words: manganese dioxide; bismuth; co-precipitation; lead ingot; flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

广告目次

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 封面……赛默飞世尔科技(中国)有限公司 | 内 5……醴陵市金利坭坭瓷厂 |
| 封二……岛津(香港)有限公司 | 内 6……四川新先达测控技术有限公司 |
| 封三……南京和澳机电实业有限公司 | 内 7……湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司 |
| 封底……钢研纳克检测技术有限公司 | 内 8……钢研纳克检测技术有限公司 |
| 内 1……株式会社理学 | 内 9……钢研纳克检测技术有限公司 |
| 内 2……德国 OBLF 分析仪器公司 | 内 10……唐山市丰南区燕山工业瓷厂 |
| 内 3……北京海光仪器有限公司 | 内 11……布鲁克(北京)科技有限公司 |
| 内 4……上海德凯仪器有限公司 | 内 12……弗尔德(上海)仪器设备有限公司 |