

Na₂EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中铋含量

胡花苗 陈娅陶 郑洪毅 华宏全 李富华 郑武

(富民薪冶工贸有限公司, 昆明 650400)

摘要 研究了测定铜冶炼烟尘中铋含量的 Na₂EDTA 络合滴定方法。对测定体系中的各干扰元素进行了研究,探讨了测定方法的各项测定条件。方法的相对标准偏差为 0.40%~0.67%,样品加标回收率在 99.9%~100%,方法精密度高,准确度好。适用于铜冶炼烟尘中铋含量为 5.00%~16.00% 的测定。

关键词 铜冶炼烟尘;铋含量;Na₂EDTA 滴定法

中图分类号:O655

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0042-07

Determination of Bismuth in Copper Smelting Dust by Na₂EDTA Titration

HU Huamiao, CHEN Yatao, ZHENG Hongyi, HUA Hongquan, LI Fuhua, ZHENG Wu

(Fumin Salary Metallurgical Industry and Trade Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650400, China)

Abstract The Na₂EDTA complexometric titration method for the determination of bismuth content in copper smelting dust was studied. The interfering elements in the determination system were studied experimentally. The determination conditions of the method were discussed. The relative standard deviation of the method is 0.40%—0.67%, and the recovery of the sample is 99.9%—100%. The method has high precision and accuracy. It is suitable for the determination of bismuth content in copper smelting dust from 5.00% to 16.00%.

Keywords copper smelting dust; bismuth content; Na₂EDTA titration

前言

铜冶炼烟尘中元素含量波动范围广,以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。铜冶炼烟尘中常见元素有铜、铅、锌、铋、砷、锑、镉、锗、锡、硒、碲、铁、铝、钙、镁、汞、金、银等。由于铜冶炼烟尘贸易的需要及对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染,必须制定出能准确检测出铜冶炼

烟尘中主要元素的含量。目前,在冶炼企业化验室和第三方检测机构中,对铜烟尘的分析都没有相应的检测方法,只能参考各元素精矿的分析方法并结合自己的经验进行检测。由于铜冶炼烟尘中元素和含量存在较大的差异,实验室采用各自的方法进行检测,检测质量争议有时在所难免。因此,有必要建立公认的、准确的检验方法,以规范检验过程,满足市场的需求。各研究设计研究院及企业经过大量的

收稿日期:2019-07-16 修回日期:2019-08-20

作者简介:胡花苗,女,助理工程师,主要从事冶金分析研究。E-mail:340212026@qq.com

本文引用格式:胡花苗,陈娅陶,郑洪毅,等. Na₂EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中铋含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5):42-48.

HU Huamiao, CHEN Yatao, ZHENG Hongyi, et al. Determination of Bismuth in Copper Smelting Dust by Na₂EDTA Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5):42-48.

市场调研与交流,确定了乙二胺四乙酸二钠滴定法^[1-2]和火焰原子吸收光谱法^[3-4]测定铜冶炼烟尘中铋量。Na₂EDTA 滴定法测定铋,对简单试样结果准确度高,滴定终点稳定。而复杂试样通常采用氨水-氯化铵沉淀分离滴定法。铋与 EDTA 生成无色络合物(lgK=27.94)^[5],由于可以在 pH 值 1~2 较大酸度下滴定,所以干扰离子少。但由于铜冶炼烟尘试样组份复杂,采用常规方法时,由于硒干扰,容易返终点,终点难于判断,结果不稳定。本文研究了铜冶炼烟尘中铋含量的 Na₂EDTA 滴定法,试料用盐酸-硝酸-高氯酸分解,用盐酸-氢溴酸除去硒、砷、锡及锑。用抗坏血酸、氟化铵及硫脲消除铁及铜的干扰,用酒石酸掩蔽微量锑及锡防止铋水解。经过反复研究试验,该方法结果稳定、精密度高、准确度高,方法易于掌握,能很好地满足企业贸易与检测机构的检测要求。

1 实验部分

1.1 方法提要

试料用盐酸、硝酸及高氯酸分解。在高氯酸存在下用盐酸-氢溴酸排砷、锑、锡及硒。用抗坏血酸、氟化铵和硫脲消除铁、铜的影响,在硝酸-酒石酸-氟化铵-硫脲介质中,用乙酸钠溶液调节试样溶液 pH 值为 1.5,以二甲酚橙为指示剂,用 Na₂EDTA 标准滴定溶液滴定,测定其铋量。

1.2 主要试剂及试样

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸、硫酸、氢溴酸、硝酸钾、抗坏血酸均为分析纯。硝酸(1+1)、酒石酸溶液(100 g/L)、无水乙酸钠溶液(饱和)、硫脲溶液(50 g/L)。

氟化铵溶液(100 g/L):称取 10 g 氟化铵于 50 mL 水中溶解,用水稀释至 100 mL,摇匀后保存在塑料瓶中。

乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液(约为 0.005 mol/L)。

二甲酚橙:0.1 g 二甲酚橙与 10 g 硝酸钾研磨,保存在干燥器中。

铋标准储备溶液(1.00 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 纯金属铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸,盖上表面皿,低温加热至溶解完全,煮沸除去氮的氧化物,取下,冷却,用硝酸吹洗表面皿及杯壁,移入 1000 mL 容量瓶中,补加

150 mL 硝酸,用水稀释至刻线,混匀。称取 1.86 g Na₂EDTA 于 500 mL 烧杯中,加 200 mL 热水溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置三天后标定。

样品粒度应不大于 74 μm ,样品应在 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h 后置于干燥器中冷却至室温。

1.3 标定

移取四份 20.00 mL 铋标准储备溶液于一组 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸溶液,0.5 mL 氟化铵,加水至 200 mL,加入 0.1 g 抗坏血酸搅拌均匀,加入 5 mL 硫脲搅匀,用无水乙酸钠溶液,调节 pH 值为 1.5,加入少量(约 0.05 g)二甲酚橙,用 Na₂EDTA 标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮黄色,即为终点。随同标定做空白实验。

1.4 实验方法

1.4.1 称样量

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料用量

Table 1 Test dosage

铋的质量分数/%	试料质量/g
>5.00~10.00	0.15
>10.00~15.00	0.10

1.4.2 试料前处理

将试料置于 300 mL 烧杯中,用少量水润湿,加 10 mL 盐酸及 3~4 滴氢氟酸(根据样品中硅含量加入),低温加热溶解至溶液剩余 5 mL 左右,取下,加入 5 mL 硝酸,低温加热至试液剩余 3~4 mL,取下稍冷,加入 5 mL 高氯酸,盖上表面皿,继续加热至冒烟,若有不溶物,滴加硝酸,至试料完全溶解,继续低温加热至高氯酸冒烟,取下冷却,用少量水吹洗表面皿,加入 2 mL 盐酸,2 mL 氢溴酸,低温加热至冒烟,取下冷却,重复加入 2 mL 盐酸及 2 mL 氢溴酸,继续低温加热冒烟至近干(湿盐状,不能干涸),取下冷却,加入 1.5 mL 硝酸,轻轻摇动浸润盐类,放置 10 min,加入 5 mL 酒石酸溶液,用少量水吹洗杯壁,加热溶解盐类。

1.4.3 样品滴定

加入 0.5 mL 氟化铵,搅拌均匀,加水至 200 mL,加入抗坏血酸,至溶液颜色不变,过量 0.1 g,加入 5 mL 硫脲,搅匀,用无水乙酸钠溶液,调节 pH 值为 1.5 左右,加入少许(约 0.05 g)二甲酚橙,用 Na₂EDTA 标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮黄色,即为终点。随同试料做空白实验。

2 结果及讨论

2.1 溶样方法选择

经实验,铜冶炼烟尘试样用硝酸-氯酸钾溶样时,试样不能溶解完全。使用盐酸-硝酸-高氯酸及盐酸-硝酸-硫酸溶样时试样能分解完全,在高氯酸中用盐酸-氢溴酸能除去砷、锑、锡及硒,硫酸冒烟近干后能除去硒,虽然用盐酸、硝酸浸润盐类,能溶解浸出冒烟后的试样,释放硫酸铅对铋的吸附,但硫酸冒烟近干的程度对测定结果有影响,有时结果偏低,效果不理想。故实验选择用盐酸-硝酸-高氯酸分解试样,在高氯酸分解试样后用盐酸-氢溴酸除去砷、锑、锡及硒。用硝酸浸润盐类,结果稳定。

2.2 盐酸、硝酸用量对铋浸出率的影响

试料经高氯酸冒烟近干后,使用盐酸、硝酸量对铋的浸出率及测定结果影响较大,由于铜冶炼烟尘试样含铅难以用硝酸将铋完全浸出,需放置 10 min 浸润盐类,才能浸取完全,1.5 mL 硝酸可以使铋浸取完全,测定结果稳定。加入少量盐酸可以使沉淀溶解快速,但容易使测定结果偏低,盐酸用量超过 1 mL,滴定终点不敏锐。实验选择加入 1.5 mL 硝酸浸取,滴定终点敏锐,结果精密度好,准确度高。实验结果见表 2。

表 2 盐酸-硝酸对铋的影响

Table 2 Effects of hydrochloric acid-nitric acid on bismuth			
盐酸加入量/mL	硝酸加入量/mL	2# 铋 $w_{\text{Bi}}/\%$	现象
1	1	7.82	终点敏锐
2	1	7.67	终点不敏锐
0	1.5	7.80	终点敏锐
0	2	7.78	终点敏锐

2.3 酒石酸溶液用量对测定结果的影响

在硝酸浸润盐类后,加入酒石酸煮沸,浸取效果更好。 Na_2EDTA 滴定法测定铋量分析过程中,在弱酸介质中铋存在着强烈水解倾向,水解离子很容易聚合,使 Na_2EDTA 反应不按化学计量进行。络合滴定时酸度不够或铋浓度高时容易出现混浊,使测定结果偏低。所以应该找到滴定最佳酸浓度及络合剂。弱酸介质中络合滴定铋加入酒石酸都能防止铋水解还能掩蔽锡、锑^[7],在用二甲酚橙做指示剂时,按实验方法进行测定时的结果表明加入 2~10 mL 酒石酸均可得到满意结果,实验选择加入 5 mL 酒石酸,实验结果见表 3。

表 3 酒石酸加入量的影响

Table 3 Effect of tartaric acid addition			
酒石酸加入量/mL	铋加入量/mg	测得铋量/mg	2# 铋 $w_{\text{Bi}}/\%$
2	20.00	20.02	7.78
5	20.00	20.00	7.79
10	20.00	20.00	7.82

2.4 氟化铵用量的影响

2.4.1 不加氟化铵实验现象

准确移取一系列 20.00 mL 铋标准溶液于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸溶液,加入 22 mg Fe 及 10~50 mg 铜,加水至 200 mL,加入抗坏血酸,至溶液颜色不变过量 0.1 g,加入不同量硫脲,搅匀,用无水乙酸钠溶液调节 pH 值为 1.5,加入少许(约 0.05 g)二甲酚橙,用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮黄色,即为终点。实验结果见表 4。

表 4 不加氟化铵实验现象

Table 4 Experimental phenomena without ammonium fluoride						
加入 Fe 量/mg	加入 Cu 量/mg	硫脲溶液(50 g/L)加入量/mL				测得铋量/mg
		2	4	6	8	
22	10	溶液清亮,	溶液清亮,	溶液清亮,	溶液清亮,	20.00
		终点敏锐	终点敏锐	终点敏锐	终点敏锐	
	20	溶液清亮,	溶液清亮,	溶液清亮,	溶液清亮,	20.05
		终点敏锐	终点敏锐	终点敏锐	终点敏锐	
	30	溶液出现	溶液清亮,	溶液清亮,	溶液清亮,	20.00
		白色沉淀物	终点敏锐	终点敏锐	终点敏锐	
	40	溶液出现白色	溶液出现白色	溶液出现白色	溶液出现白色	19.74
		絮状沉淀	絮状沉淀	絮状沉淀	絮状沉淀	
	50	溶液出现白色	溶液出现白色	溶液出现白色	溶液出现白色	19.59
		絮状沉淀	絮状沉淀	絮状沉淀	絮状沉淀	
	40			溶液清亮,	溶液清亮,	20.00
				终点敏锐	终点敏锐	
	50			溶液清亮,	溶液清亮,	20.00
				终点敏锐	终点敏锐	

由表 4 可见,溶液中存在 30 mg 铜及 22 mg 铁,增加硫脲至 4 mL,溶液出现的白色絮状沉淀会消失,终点清晰,颜色由紫红色变为亮黄色。溶液中含 40~50 mg 铜,不加铁时,增加硫脲至 6~8 mL,溶液出现的白色絮状沉淀会消失,终点清晰敏锐,铋回收率正常。但铁量高(实验量为 22 mg)时,增加抗坏血酸及硫脲用量后,溶液出现的白色絮状沉淀不会消失,加入指示剂后,溶液颜色不正常,铋回收率偏低。所以,在滴定体系中加入氟化铵,与抗坏血酸联合掩蔽铁,滴定终点敏锐,滴定后溶液不返红,

表 5 氟化铵用量对测定铋结果的影响

Table 5 Effect of ammonium fluoride dosage on the determination of bismuth					
加入 Fe 量/mg	Bi 的加入量/mg	加入氟化铵/mL	pH 值	实验现象	测得铋量/mg
33	20.00	0.5	1.5	终点敏锐,稳定	20.00
		1.0		终点敏锐,稳定	20.05
		1.5		终点敏锐,稳定	19.99
		2.0		终点敏锐,稳定	20.00

2.5 抗坏血酸加入量的选择

由于铁(Ⅲ)及铜(Ⅱ)在测定体系中干扰铋的测定,在 pH 值为 1.5 的微酸性条件下,采用抗坏血酸将铁(Ⅲ)还原为铁(Ⅱ)、铜(Ⅱ)还原为铜(Ⅰ),再用氟化铵及硫脲掩蔽,消除铁(Ⅲ)、铜(Ⅱ)对铋测定的

结果精密度高。测定体系中 70 mg 铜及 33 mg 铁对铋量测定无影响。铜冶炼烟尘试样在选定的实验条件下加入氟化铵。

2.4.2 氟化铵用量选择

准确移取 20.00 mL 铋标准溶液于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸溶液,再加入 33 mg Fe,按实验方法进行测定,实验结果见表 5。0.5~2 mL 氟化铵用量对铋量测定回收率均可得到满意结果,实验选择加入 0.5 mL 氟化铵。

影响。

准确移取 20.00 mL 铋标准溶液于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸溶液,加入 33 mg Fe 及 70 mg Cu,以下按实验方法进行。研究抗坏血酸及氟化铵对铁(Ⅲ)的掩蔽作用,结果见表 6。

表 6 抗坏血酸加入量对测定铋结果的影响

Table 6 Effect of ascorbic acid addition on the determination of bismuth						
加入 Fe 量/mg	加入 Cu 量/mg	Bi 加入量/mg	加入抗坏血酸至溶液 颜色不变过量/g	pH 值	实验现象	测得铋量/mg
33	70	20.00	0	1.5	终点清晰	20.02
			0.1		终点清晰	20.00
			0.2		终点清晰	19.97
			0.3		终点清晰	20.09

由表 6 可见,当铁量为 33 mg 时,加入氟化铵时,铁(Ⅲ)黄色消失,加入抗坏血酸后铜(Ⅱ)还原为铜(Ⅰ),溶液由绿色变为很浅的兰色,溶液颜色不变时,抗坏血酸过量 0.1~0.3 g,铋的回收率均好。实验选择抗坏血酸加入量为溶液颜色不变过量 0.1 g。

表 7 硫脲加入量对测定铋结果的影响

Table 7 Effect of thiourea addition on the determination of bismuth						
加入 Fe 量/mg	加入 Cu 量/mg	硫脲溶液加入量/mL				测得铋量/mg
		2	4	6	8	
33	30	溶液清亮无色, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	20.00
	40	溶液出现絮状沉淀, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	溶液清亮无色, 终点敏锐	20.05
	50	溶液出现白色絮状沉淀	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	19.97
	60	溶液出现白色絮状沉淀	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	20.02
	70	溶液出现白色絮状沉淀	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	溶液清亮, 终点敏锐	19.98

2.6 硫脲用量选择

准确移取一系列 20.00 mL 铋标准溶液于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸溶液,加入 33 mg Fe 及 30~70 mg 铜,加入不同量硫脲,按实验方法进行测定,实验结果见表 7。

由表 7 实验结果得知,测定体系中存在 70 mg Cu,33 mg Fe 时,加入 4 mL 硫脲,铋量测定回收率为 99.9%~100%。实验选择加入 5 mL 硫脲。

2.7 滴定 pH 值确定

通常 Na₂EDTA 滴定法测定铋量 pH 值为 1~2。准确移取一系列 20.00 mL 铋标准溶液于 300 mL 烧杯中,按实验方法进行测定,pH=1~2 时,铋的回收率正常。

准确移取 20.00 mL 铋标准溶液,于 300 mL 烧杯中,称取铜冶炼烟尘试样按实验方法进行的操作,pH=1.3~1.8 时,铋的回收率为 99.10%~100.4%,pH=2 时铋的回收率偏高,实验选择控制 pH=1.5,终点敏锐,可得到满意的铋回收率。

2.8 铜冶炼烟尘共存元素的影响及消除

2.8.1 各元素对铋测定的影响

铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为 Cu 65%、Pb 50%、Bi 16%、Au 50 g/t、Ag 1 500 g/t、Sb 7%、Sn 3%、Cd16%、Fe22%、Al₂O₃ 3%、Ca 1.5%、Mg 1%、Se 1%、Te 0.1%、As 30%,按样品分析步骤对各元素加铋标准进行回收实验,确定实验方法中各元素对测定铋的影响。

准确移取 20.00 mL 铋标准溶液,置于 300 mL 烧杯中,预先加入 5 mL 酒石酸溶液,按表 8 分别加入各元素,按实验方法测定铋量,结果见表 8。

表 8 各元素对铋测定的影响

Table 8 Effects of elements on the determination of bismuth

共存元素	各元素加入量/mg	铋标准的测定量/mg	试验现象
pb	100	20.00	终点敏锐
Cu	70	19.97	终点敏锐
Zn	50	20.00	终点敏锐
Cd	100	19.98	终点敏锐
Fe	33	20.00	终点敏锐
Te	1.00	19.97	终点敏锐
Se	1		干扰
In	0.10	20.00	终点敏锐
Sb	20	20.00	终点敏锐
Sn	10	20.00	终点敏锐
Mg	8	20.00	终点敏锐
Ca	18	19.95	终点敏锐
Al	10	20.00	终点清晰
SiO ₂	40	20.00	终点敏锐
Ag	0.30	20.08	终点敏锐
Au	0.050	19.95	终点敏锐
As	50	20.00	终点敏锐

由表 8 可以得到,100 mg Pb、70 mg Cu、50 mg Zn、33 mg Fe、100 mg Cd、50 mg As、0.10 mg In、20 mg Sb、10 mg Sn、0.30 mg Ag、1.0 mg Te、0.05 mg Au、8 mg Mg、18 mg Ca、10 mg Al 对测定 20 mg Bi 无影响。1 mg Se 干扰铋的测定。

2.8.2 硒的干扰及消除

2.8.2.1 硒的干扰

准确移取 20.00 mL 铋标准溶液,置于 300 mL 烧杯中,预先加入 5 mL 酒石酸溶液,按表 9 加入各干扰元素,按实验方法考察硒对 20.00 mg 铋的测定影响情况及硒、锑、锡共存时对 20.00 mg 铋的测定影响,实验现象见表 9。

由表 9 可见,硒对铋量的测定有干扰。试液中无锑、锡时,0.4 mg 硒对测定 20 mg 铋量无干扰,当硒、锑、锡共存时,0.2 mg 硒、20 mg 锑、10 mg 锡对测定 20 mg 铋量无干扰。

2.8.2.2 硒干扰的消除实验

硒可以 H₂Se、SeBr₄、SeF₄、SeCl₄ 形式挥发^[8],硒的卤化物挥发性大。SeCl₂ 沸点为 133℃,SeCl₄ 沸点为 288℃,SeF₄ 的沸点是 106℃^[9],SeBr₄ 沸点 125℃,高氯酸沸点 203℃,硒酸沸点 260℃,硫酸沸点 300℃,所以在高氯酸冒烟时硒不会挥发,高氯酸蒸干时会略有损失。可以利用硒的卤化物挥发性大的特点在高氯酸冒烟时加入盐酸-氢溴酸以除去其干扰。也可以根据硒酸沸点较硫酸低,在硫酸冒烟近干后,除去硒的干扰^[10]。

分别准确移取 20.00 mL 铋标准溶液,置于四个 300 mL 烧杯中,分别加入硒标准 0.5、1.0、2.0、4.0 mg,加入 2 mL 硫酸,冒烟至近干,取下稍冷,加入 2 mL 硝酸及 1 mL 盐酸,轻轻摇动浸润盐类,放置 10 min,加 5 mL 酒石酸溶液,用少量水吹洗杯壁,加热溶解盐类。以下按实验方法进行,实验结果见表 10。

另外,按实验方法称取铜冶炼烟尘 2# Bi 试样,分别加入硒标准 0.5、1.0、2.0、4.0 mg,按样品分析步骤操作,终点敏锐,结果稳定。铋的加标回收率在 99.6%~99.8%。

由于铜冶炼烟尘试样铅铜含量高时,在使用硫酸冒烟时,产生大量硫酸铅及硫酸铜沉淀,冒烟近干时温度稍高,结果容易偏低,剩余 1 mL 硫酸时硒挥发不完,仍然产生干扰。采用在高氯酸冒烟时加入盐酸-氢溴酸挥发除去硒,近干时盐类少,容易浸取,剩余 1 mL 高氯酸时,余温会使试液变为湿盐状,残

留高氯酸对测定铋无影响。实验选择高氯酸-盐酸- 氢溴酸挥发除去硒。

表 9 硒对测定铋量的干扰

Table 9 Interference of selenium on the determination of bismuth content					
加入硒量/mg	加入铋量/mg	加入锡量/mg	加入铋量/mg	铋标准的测定量/mg	试验现象
0.1			20.00	20.00	终点敏锐
0.2			20.00	20.02	终点敏锐
0.3			20.00	19.98	终点敏锐
0.4			20.00	19.95	终点敏锐
0.1	20	10	20.00	20.00	终点敏锐
0.2	20	10	20.00	20.04	终点敏锐
0.3	20	10	20.00	20.17	调 pH 值时溶液微红,不影响终点辨认,回收率偏高。
0.4	20	10	20.00	20.18	调 pH 值时溶液微红,不影响终点辨认,回收率偏高。
0.5			20.00	20.26	调节 pH 值时溶液变为浅红色,影响终点辨认
1			20.00		调节 pH 值时溶液变为红色,终点无法辨认
2			20.00		调节 pH 值时溶液变为红色,终点无法辨认

表 10 硫酸挥发除去硒后铋量的回收实验

Table 10 Recovery test of bismuth content after removal of selenium by sulfuric acid volatilization

加入硒量/mg	加入铋量/mg	铋标准的测定量/mg	试验现象
0.5	20.00	20.00	终点敏锐
1	20.00	19.97	终点敏锐
2	20.00	20.00	终点敏锐
4	20.00	20.02	终点敏锐

2.8.3 钢的干扰实验

按实验方法进行不同钢量对 20.00 mg 铋的测定影响实验。实验结果见表 11。

表 11 钢量对铋的测定影响实验

Table 11 Effect of indium content on the determination of bismuth

加入钢量/ μg	加入铋量/mg	铋标准的测定量/mg	试验现象
70	20.00	20.00	终点敏锐
80	20.00	20.02	终点敏锐
90	20.00	19.97	终点敏锐
100	20.00	20.03	终点敏锐
110	20.00	20.02	终点敏锐
120	20.00	19.98	终点敏锐
130	20.00	20.17	终点敏锐
140	20.00	20.24	终点敏锐
150	20.00	20.21	终点敏锐
200	20.00	20.31	终点敏锐
250	20.00	20.41	终点暗黄,终点微返

根据表 11 实验数据,当 $m_{\text{In}} > 120 \mu\text{g}$ 时,随着钢量增加,铋量测定值增加,钢量为 250 μg 时终点

暗黄,终点微返。按实验称取方法分别 6 份铜冶炼烟尘 2[#] Bi 试样于 300 mL 烧杯中,分别加入 20.00 mL 铋标准溶液,加入钢标准 0.09、0.10、0.11 mg,按实验方法操作,终点敏锐,结果稳定。铋的加标回收率在 99.7%~99.8%。

2.8.4 混合干扰元素对测定铋的影响

称取铜冶炼烟尘试样 2[#] Bi,按实验方法测定,研究了混合共存元素对 20.00 mg 铋的测定影响,共存元素混合加入量及实验结果如表 12 所示。

结果表明,本实验体系中上述共存元素在选定实验条件下对铋的测定基本没有影响。

2.9 试样加标回收实验

称取铜冶炼烟尘试样 2[#] Bi 及 4[#] Bi 试样,加入 20.00 mg 铋标准溶液,按照实验方法进行操作。铋的加标回收率在 100%~99.9%之间。数据见表 13。

2.10 精密度实验

将 5 个铜冶炼烟尘试样分别称取 11 份,按照实验方法测定铋量,结果见表 14。

根据表 14 样品测定结果及精密度数据,方法精密度及结果均为良好。

2.11 准确度实验

按照实验方法对 1[#] Bi、2[#] Bi、4[#] Bi、5[#] Bi 试样进行处理,分别用 Na₂EDTA 滴定法与电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铋量,测定值见表 15。

表 15 样品准确度实验数据可见,拟定的

Na₂EDTA 络合滴定方法与 ICP-AES 法测定铋量 符合分析误差要求。

表 12 混合离子干扰实验

Table 12 Mixed ion interference tests														
铋标准加入量/mg		20.00					20.00							
共存元素混合 加入量/mg	Pb(75)	Cu(70)	Sb(10)	Sn(5)	Zn(40)	Fe(33)	Pb(75)	Cu(70)	Sb(10)	Sn(5)	Zn(40)			
	As(50)	Ag(0.3)	Ca(3)	Mg(2)	Al(10)	Cd(25)	Fe(33)	As(50)	Ag(0.3)	Ca(3)	Mg(2)			
	Te(1.0)		SiO ₂ (40)		In(0.1)		Al(10)		Cd(25)		Te(1.0)		SiO ₂ (40)	
					Au(0.05)				In(0.1)		Au(0.05)		Se(2.0)	
测定铋含量/mg		19.97					19.92							
回收率/%		99.9					99.6							

表 13 加标回收实验

Table 13 Standardized recovery tests					
样品编号	试样质量/g	试样中铋量/mg	铋标准加入量/mg	测定铋含量/mg	回收率/%
2# Bi	0.150 0	11.68	20.00	31.72	100
4# Bi	0.100 0	13.30	20.00	33.29	99.9

表 14 样品测定结果及精密度(n=10)

Table 14 Sample determination results and precision(n= 11)										/%
样品编号	含量参考范围	w_{Bi}						平均值	标准偏差	RSD
1# Bi	6.0 ~7.0	5.95	6.04	5.97	5.98	5.98	6.01	5.99	0.028	0.47
		5.99	6.03	5.97	5.99	6.02				
2# Bi	7.0 ~8.0	7.77	7.84	7.72	7.82	7.82	7.76	7.79	0.055	0.67
		7.81	7.71	7.80	7.79	7.82				
3# Bi	9.0 ~10.0	10.33	10.37	10.38	10.27	10.28		10.31	0.052	0.48
		10.27	10.39	10.24	10.29	10.31	10.32			
4# Bi	12.0 ~13.0	13.29	13.40	13.33	13.34	13.24		13.30	0.074	0.53
		13.19	13.31	13.40	13.20	13.32	13.30			
5# Bi	15.0 ~16.0	15.71	15.58	15.59	15.66	15.74		15.65	0.066	0.40
		15.60	15.64	15.72	15.65	15.56	15.58			

表 15 样品准确度实验

Table 15 Sample accuracy experiments			/%
样品编号	滴定分析测定值	ICP-AES 测定值	
1# Bi	5.99	5.99	
2# Bi	7.79	7.69	
4# Bi	13.30	13.34	
5# Bi	15.65	15.51	

Na₂EDTA titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(3):81-86.

[2]符斌. 现代重金属冶金分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

FU Bin. Metallurgical Analysis of modern heavy metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2007.

[3]邹景荣,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 Jingrong, WU Sijing, ZHONG Guiyuan, et al. Determination of bismuth in crude tin by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(3):51-54.

[4]北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.

Analytical Laboratory of Beijing General Institute of Mining and Metallurgical Research. Manual for ore and non-ferrous metallurgical analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.

[5]杭州大学化学系分析化学教研室. 化学分析手册:第二分册[M]. 北京:化学工业出版社,1982.

Department of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Hangzhou University. Handbook of chemical analysis; volume 2 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982.

3 结论

对铜冶炼烟尘试样进行多次实验,引入氟化铵与抗坏血酸及硫脲消除铜及铁干扰,可以改善实验测定条件,消除 70 mg 铜及 33 mg 铁对铋量测定的影响,滴定终点敏锐,稳定,结果精密度高,准确可靠。方法相对标准偏差 RSD 为 0.42%~0.71%。铋的加标回收率在 99.9%~100%。方法稳定、精密度高、准确,适合铜冶炼烟尘试样中铋含量 5.00%~16.00%的测定。

参考文献

[1]蒯丽君. Na₂EDTA 滴定法测定锡阳极泥中的铋量[J]. 中国无机分析化学,2016,6(3):81-86.
KUA I Lijun. Determination of bismuth in anode mud by