

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.013

碘酸钾滴定法测定 ITO 粉末材料中的锡

李宏萍 刘文斌 符泽卫* 许金泉 刘恒宇

(云南锡业集团(控股)有限责任公司 研发中心,昆明 650106)

摘要 建立了以锌粉-氢氧化钠熔融样品,盐酸浸取,用盖氏漏斗作为还原装置,铁粉和铝粒将锡还原,碘酸钾滴定法测定 ITO 粉末材料中锡的分析方法。方法测定结果稳定,精密度好,相对标准偏差为 0.42%~0.67%,加标回收率在 99.8%~101%,能够满足 ITO 粉末中锡的测定要求。

关键词 锌粉;氢氧化钠;ITO 粉;锡;碘酸钾滴定

中图分类号:O655.2 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2021)01-0064-04

Determination of Tin in ITO Powder Material by Potassium Iodate Titration

LI Hongping, LIU Wenbin, FU Zewei*, XU Jinquan, LIU Hengyu

(R & D Center of Yunnan Tin Group (Holding) Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China)

Abstract An analytical method for determination of tin in ITO powder materials by potassium iodate titration was established, in which sample was molten by zinc powder-sodium hydroxide, leached by hydrochloric acid, reduced tin by iron powder and aluminum particles with a Geh funnel as a reduction device. The method has stable measurement results and good precision. The relative standard deviation is 0.42% to 0.67%, and the recovery is between 99.8% and 101%, which can meet the requirements for the determination of tin in ITO powder.

Keywords zinc powder; sodium hydroxide; ITO powder; tin; potassium iodate titration

前言

ITO 粉末材料中锡的氧化物含量一般约为 5%~20%,氧化铟含量约为 90%左右,其他杂质含量甚微。是一种新型的特殊半导体材料,通常用于制作液晶显示器、平板显示器、等离子显示器、触摸屏、电子纸、有机发光二极管以及太阳能电池等。目前国内未见关于 ITO 粉末材料中锡量测定的分析方

法标准,ITO 粉末材料中锡测定的报道也极少。

锡的测定方法较多,主要有碘量法^[1]、电感耦合等离子体发射光谱法^[2]、原子荧光光谱法^[3]、分光光度法等^[4]。碘酸钾滴定法测定锡是锡测定分析方法中运用最广泛的方法,一般可测定各种试样中 0.05%以上的锡含量。本文研究以锌粉-氢氧化钠熔融样品^[5],盐酸浸取,采用盖氏漏斗作为还原装置,铁粉和铝粒将锡还原,碘酸钾滴定法测定 ITO 粉末材

收稿日期:2020-04-29 修回日期:2020-07-17

作者简介:李宏萍,女,工程师,主要从事金属合金、矿石中无机元素的分析研究。E-mail:93955765@qq.com

* 通信作者:符泽卫,男,正高级工程师,主要从事锡、铜新材料研发及分析研究。

本文引用格式:李宏萍,刘文斌,符泽卫,等. 碘酸钾滴定法测定 ITO 粉末材料中的锡[J]. 中国无机分析化学,2021,11(1):64-67.

LI Hongping, LIU Wenbin, FU Zewei, et al. Determination of Tin in ITO Powder Material by Potassium Iodate Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 64-67.

料中的锡。方法运用于实际样品分析,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,实验用水均为三级水。

锌粉、金属锡(锡的质量分数 $\geq 99.99\%$)、还原铁粉(0.074 mm)、金属铝(铝的质量分数 $\geq 99.5\%$)、氢氧化钠、氯化钠、盐酸(1+1)、过氧化氢。

淀粉溶液(5 g/L):称取 2.5 g 可溶性淀粉于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 水调成糊状,在搅拌下加入 20 mL 氢氧化钠溶液(25 g/L)放置至清亮,用水稀释至 500 mL,混匀。

淀粉-碘化钾溶液:取 50 mL 淀粉溶液(5 g/L),置于 250 mL 烧杯中,加入 3 g 碘化钾,摇动至溶解。

饱和碳酸氢钠:煮沸 5 min 后冷却备用。

锡标准溶液(1 mg/mL):称取 1.000 0 g 金属锡($\geq 99.99\%$)于 400 mL 烧杯中,加入 100 mL 盐酸、20 mL 水,盖上表皿,低温加热溶解,以水吹洗表面皿并移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至 900 mL,摇匀,冷却后以水定容。

1) 碘酸钾标准滴定溶液($c(1/6\text{KIO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$)配制:称取 3.570 0 g 碘酸钾、10 g 无水碳酸钠,溶于 500 mL 水中,加 18 g 碘化钾,搅拌溶解,以水稀释至 10 L,混匀。

标定:移取 20.00 mL 锡标准溶液 4 份于一组 300 mL 锥形瓶中,随同做空白实验。加入 1.5 g 还原铁粉,80 mL 盐酸(1+1),低温加热至溶解完全。以下按实验方法加入铝粒还原、冷却后加淀粉-碘化钾溶液滴定。

2) 碘酸钾标准滴定溶液($c(1/6\text{KIO}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$)。

配制:称取 17.900 0 g 碘酸钾,10 g 无水碳酸钠,溶于 500 mL 水中,加 89.5 g 碘化钾,搅拌溶解,以水稀释至 10 L,混匀。

标定:称取 0.100 00 g 金属锡(锡的质量分数 $\geq 99.99\%$)置于 300 mL 锥形瓶中,随同做空白实验。加入 1.5 g 还原铁粉,80 mL 盐酸(1+1),20 mL 水,低温加热至溶解完全。以下按实验方法加入铝粒还原、加淀粉溶液滴定。

1.2 实验方法

称取 0.20 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于预先加有 1 g 锌粉的 8 mL 瓷坩埚中,加入 1 g 氢氧化钠、2 g 锌粉,覆盖 0.5 g 氯化钠。移入 700 °C 的高温炉中熔融 15 min,取出冷却至室温,加入 1.0 g 还

原铁粉,将坩埚移入预先置有 100 mL 盐酸的 300 mL 锥形瓶中,低温加热至熔融物和铁粉完全溶解。取下冷却,加入 1.5 g 金属铝,盖上盖氏漏斗,漏斗中加入约 30 mL 饱和碳酸氢钠,连续摇动锥形瓶至大部分金属铝溶解,加热至试液产生大气泡 1 min,取下,向漏斗中补加少量饱和碳酸氢钠,流水冷却至室温,加 5 mL 淀粉-碘化钾溶液,用碘酸钾标准溶液滴定至浅蓝色即为终点。

1.3 结果的计算

锡的含量以锡的质量分数 w_{Sn} 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{Sn}} = \frac{c \cdot (V_1 - V_0) \times 59.335 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: c 为碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; V_1 为滴定试样所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为滴定空白溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL; m 为试样的质量, g; 59.335 为锡(1/2Sn)的摩尔质量, g/mol。

2 结果与讨论

2.1 样品分解方法选择

样品分解方法的选择关系到检测结果的准确性。分别对 3 个 ITO 粉进行单酸分解、混合酸分解、锌粉-氢氧化钠熔融分解、锌粉-硼砂-硼酸熔融分解实验。结果表明,盐酸和硫酸不能分解 ITO 粉;王水分解、硫酸冒烟,溶解样品所需时间较长,样品分解不完全,分解后的试液中有硝酸根影响测定结果的准确度;采用锌粉-氢氧化钠熔融分解、锌粉-硼砂-硼酸熔融分解,ITO 粉分解完全,锡的测定结果稳定。锌粉-硼砂-硼酸熔融碘酸钾滴定法适用于含钨锡矿、复杂锡精矿及锡冶炼中间产品试样中锡量的测定。ITO 粉中除锡、铟元素外,其他元素含量甚微,故选择锌粉-氢氧化钠熔融分解样品。

2.2 饱和碳酸氢钠测定的影响

由于采用盖氏漏斗作为还原装置,吸入的饱和碳酸氢钠中的溶解氧会对检测结果产生负干扰,所以对饱和碳酸氢钠的影响进行条件试验。

称取 100~130 mg 的金属锡置于 300 mL 锥形瓶中,加入 1.5 g 还原铁粉,150 mL 盐酸(1+1),低温加热至铁粉溶解完全,取下稍冷,滴加过氧化氢至溶液呈浅黄色再过量 1 滴,加热至试料溶解完全并煮沸至大气泡,冷却至 80 °C 以下,加入 1.5 g 金属铝,盖上盖氏漏斗,漏斗中加入约 30 mL 饱和碳酸氢钠,连续摇

动锥形瓶至大部分金属铝溶解,加热至试液产生大气泡 1 min,取下,补加少量饱和碳酸氢钠溶液,流水冷

却至室温,加 5 mL 淀粉溶液,用碘酸钾标准溶液 $[c(1/6KIO_3)=0.05 \text{ mol/L}]$ 滴定。结果如表 1 所示。

表 1 饱和碳酸氢钠的影响

Table 1 Effect of saturated sodium bicarbonate

条件	加入锡量/ g	消耗碘酸钾量/ mL	换算为 0.1 g 锡耗 碘酸钾的量/mL	换算为 0.1 g 锡耗 碘酸钾的平均值/mL
饱和碳酸氢钠溶液未进行 煮沸除去溶解氧	0.100 7	35.35	35.10	35.13
	0.103 2	36.25	35.13	
	0.100 8	35.45	35.17	
饱和碳酸氢钠溶液未进行 煮沸除去溶解氧	0.131 1	45.95	35.05	35.03
	0.130 4	45.75	35.08	
	0.132 2	46.32	34.96	
饱和碳酸氢钠溶液 煮沸 5 min 除去溶解氧	0.131 7	46.28	35.14	35.16
	0.132 8	46.70	35.17	
	0.128 2	45.10	35.18	

结果表明,采用盖氏漏斗法作为还原装置,由于还原后溶液冷却过程中有大量的碳酸氢钠溶液被吸入试液中,引入溶解在碳酸氢钠中的溶解氧,Fe(II)不能完全消除溶解氧的干扰,且干扰随着滴定体积、滴定时间的增加而加剧;饱和碳酸氢钠溶液经过煮沸 5 min 处理,可以将大部分溶解氧去除,不干扰测定。

2.3 ITO 粉末中共存元素的干扰

碘酸钾滴定法测锡干扰元素的种类及允许量与熔(溶)样方法及其条件、试液的酸度、滴定速度及滴

定时摇动试样瓶的强度、锡量、共存元素的种类等有关。一般试样中主要的干扰元素有砷、铜、钨、铋;另外只有大量存在才有干扰的元素有铍、钒、钼、钛、铬、铅、铈、钽、硅、碳、硫、氟、钴、镍、银及强氧化剂和强还原剂等。

ITO 粉末材料中铜的含量约为 80%,锡含量约为 10%。对样品采用 ICP-AES 法测定杂质含量(见表 2)。碘酸钾滴定法对锡测定产生干扰的元素主要有基体元素铜、铜和铋,所以对 3 种元素进行干扰实验。

表 2 ITO 粉末材料杂质元素的分析结果

Table 2 Analysis results of impurity elements in ITO powder materials

样品编号	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn	Si	Sb
190654PIn1108004	4.56	1.80	1.75	18.98	1.25	15.75	45.43	7.58
190656PIn1112002	5.15	1.65	2.05	20.15	1.48	14.18	23.87	8.12
200097PIn0320001	5.23	1.73	1.07	18.48	1.39	15.80	10.28	7.01

2.3.1 基体铜干扰实验

移取 20 mL 锡标准溶液,置于一组 300 mL 锥形瓶中,分别加入不同含量的铜,按照实验方法操作,测定锡含量,测定结果见表 3。

表 3 基体铜干扰实验

Table 3 Matrix interference test

序号	加入锡量/ mg	加入铜量/ mg	测得锡量/ mg	回收率/ %
1	20	100	20.03	100.2
2	20	150	20.03	100.2
3	20	200	19.99	99.95
4	20	250	20.05	100.3
5	20	300	20.03	100.2

按称取 0.2 g 试样进行测试,计算出基体铜的含量约为 150 mg,加入铜 100~300 mg,锡的回收率在 99.95%~100.3%,结果表明基体元素铜对锡的测定没有干扰。

2.3.2 铜干扰实验

移取 20 mL 锡标准溶液,置于一组 300 mL 锥形瓶中,分别加入不同含量的铜,按照实验方法操

作,测定锡含量,测定结果见表 4。

表 4 铜干扰实验

Table 4 Copper interference test

序号	加入锡量/mg	加入铜量/mg	测得锡量/mg
1	20	1	19.98
2	20	1	20.10
3	20	2	19.90
4	20	2	20.18
5	20	3	20.50
6	20	3	20.45
7	20	4	20.85
8	20	4	20.92

实验结果表明,当试样中铜含量小于 2 mg 时,铜对测定结果没有影响,铜含量大于等于 3 mg 时对测定结果产生明显的正干扰,需要用铁粉置换去除铜的干扰。本次实验用 ITO 粉末中铜含量远远低于 2 mg,所以不干扰测定。

2.3.3 铋干扰实验

移取 20 mL 锡标准溶液,置于一组 300 mL 锥形瓶中,分别加入不同含量的铋,按照实验方法操作,测定锡含量,测定结果见表 5。

表 5 锡干扰实验

Table 5 Antimony interference test

序号	加入锡/mg	加入锡量/mg	测得锡量/mg
1	20	3	20.03
2	20	3	19.96
3	20	4	19.85
4	20	4	20.10
5	20	5	20.44
6	20	5	20.52
7	20	10	20.87
8	20	10	20.75

在盐酸中锡形成比较稳定的 SbCl_6^{3-} 络阴离子,使锡(III)的氧化电位进一步降低,使试样中分散状的金属锡不仅可溶于热盐酸中,在加热的条件下还能较快地将锡(IV)定量还原成锡(II),在常温下也能将锡(IV)定量还原成锡(II),导致金属锡缓慢消耗碘酸钾。在滴定过程中,随着锡(IV)浓度的增加,金属锡

间接消耗碘酸钾越多,引起结果偏高越显著。实验结果表明,当试样中锡含量小于 5 mg 时,不干扰测定;5~10 mg 时还原产生的金属锡间接消耗碘酸钾产生正干扰,需要用铁粉置换消除锡的干扰,本次实验用 ITO 粉末中锡含量低于 5 mg,所以不干扰测定。

2.4 样品精密度实验

按照实验方法对试样进行 11 次测定,精密度考察结果见表 6。

实验结果表明,本方法测定锡相对标准偏差为 0.42%~0.67%,方法精密度好。

2.5 加标回收实验

在试样中加入适量的锡标准溶液,按实验方法进行测定,结果见表 7。

表 6 样品分析结果

Table 6 Sample analysis results($n=11$)

/%

样品编号	测定结果											平均值	标准偏差	相对标准偏差
190654PIn1108004	6.94	6.94	6.90	6.95	6.85	6.92	6.90	6.94	6.83	6.92	6.86	6.90	0.041	0.59
190656PIn1112002	12.85	12.96	12.80	12.93	12.93	12.85	12.87	12.90	12.82	12.80	12.86	12.87	0.054	0.42
200097PIn0320001	8.34	8.36	8.49	8.40	8.41	8.35	8.47	8.43	8.32	8.46	8.42	8.40	0.056	0.67
锡标准样品	3.98	4.01	3.96	4.00	3.99	4.03	3.97	4.02	3.98	4.00	3.99	3.99	0.021	0.53

表 7 样品加标回收实验

Table 7 Sample spiked recovery test

样品号	试样量/g	试样含锡量/mg	加入锡量/mg	测得锡量/mg	回收锡量/mg	回收率/%
190654PIn1108004	0.2008	13.86	10	23.92	10.06	101
190656PIn1112002	0.2002	25.77	20	45.92	20.15	101
200097PIn0320001	0.1999	16.79	20	36.75	19.96	99.8

实验结果表明,按照实验方法进行测定,样品的加标回收率在 99.8%~101%,满足分析的要求。

3 结论

建立了用锌粉-氢氧化钠熔融,盖氏漏斗作为还原装置,碘酸钾滴定法测定 ITO 粉中锡的方法。相对标准偏差为 0.42%~0.67%,加标回收率在 99.8%~101%,精密度符合分析要求,方法准确可靠。

参考文献

- [1] 冯振华,方迪. 碘酸钾滴定法测定铜阳极泥分银渣中的锡[J]. 中国无机分析化学,2018,8(3):40-44.
FENG Zhenhua, FANG Di. Determination of tin in silver separating residue by potassium iodate titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(3):40-44.
- [2] 谭龙奇. 直接滴加液体缓冲剂 CCD-I 型发射光谱仪测定土壤中银锡[J]. 中国无机分析化学,2020,10(2):39-41.
TAN Longqi. Determination of Ag, Sn in soil by direct addition of liquid buffer CCD-I emission spectrometer[J].

Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(2):39-41.

- [3] 陈殿耿,方迪,蒯丽君. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定锡矿岩芯样品中锡的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(6):41-44.
CHEN Diangeng, FANG Di, KUAI Lijun. Determination of tin in core samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(6):41-44.
- [4] 陈芸平,冯丽琼,周家喜. 改进分光光度法快速测定锡精矿中的砷[J]. 中国无机分析化学,2017,7(4):42-44.
CHEN Yunping, FENG Liqiong, ZHOU Jiaxi. Rapid determination of arsenic in tin concentrate by spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017,7(4):42-44.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 锡矿石化学分析方法 锡量的测定:GB/T 15924—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
China National Standardization Administration. Tin ore chemical analysis method: Determination of tin content: GB/T 15924—2010[S]. Beijing:China Standard Press, 2010.