

碲铋渣中铋的测定

谢辉 赖心 黄葡英 李沁

(广州有色金属研究院 分析测试中心 广州 510650)

摘要 讨论了在 $\text{pH}=9.4\sim 10.0$ 的氨性溶液中,利用 Fe^{3+} 与 Te^{4+} 、 Bi^{3+} 生成三元共沉淀物,分离其它杂质,然后用 KOH 溶解 Te ,从而达到 Te 、 Bi 分离的目的。在 $\text{pH}=1.5\sim 1.7$ 的溶液中,利用抗坏血酸掩蔽铁,以硫脲-PAR 作为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定 Bi 。当 $n=6$ 时,相对标准偏差为 0.4% ,回收率为 $98.53\%\sim 102.2\%$,方法准确、可靠。

关键词 铁;碲;铋;共沉淀分离;容量法

中图分类号: O655.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2013)01-0065-03

Determination of Bismuth in Bi-Te Slag

XIE Hui, LAI Xin, HUANG Puying, LI Qin

(Analytical Testing Center of Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou, Guangdong 510651, China)

Abstract Fe^{3+} , Te^{4+} and Bi^{3+} can form a ternary complex precipitate in ammonia containing solution at $\text{pH}=9.4\sim 10.0$, so by the precipitation reaction, other impurity elements in Bi-Te slag can be separated from the slag sample. Then the ternary complex was dissolved using KOH and Te^{4+} was released into the solution, whereas Bi was not. By this means, Te and Bi was separated. At $\text{pH}=1.5\sim 1.7$, using ascorbic acid to mask iron ion and thiourea-PAR as indicator, Bi^{3+} was titrated by EDTA standard solutions. The standard deviation is $0.071(n=6)$ and the standard addition recoveries are $98.5\%\sim 102.2\%$. The method is accurate and reliable.

Keywords ferric; tellurium; bismuth; separation by coprecipitation; volumetric method

0 前言

在采用湿法工艺从电解铜、铅、铋等金属的阳极泥中回收贵金属的过程中,会产生含有碲、铋的中和渣,其中碲含量为 $1\%\sim 50\%$,铋含量为 $1\%\sim 30\%$ ^[1-2],具有很高的回收利用价值。在日常分析铋的过程中^[3-4],碲的干扰通常使用加入碘基水杨酸-抗坏血酸的方法进行掩蔽,但当 Te 的含量较高时,该方法并不能完全有效地掩蔽,在滴定 Bi 的过程中会出现溶液发红的现象,造成滴定终点模糊不清。通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀 Te^{4+} 、 Bi^{3+} ,去除其它杂质, KOH 分离 Te^{4+} 、 Bi^{3+} ,消除 Te^{4+} 在滴定过程中对

Bi^{3+} 的影响,达到了很好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂

所用试剂均为分析纯,实验用水为二次去离子水。

NH_4Ac 溶液 (200 g/L), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 (5 g/L), KOH 溶液 (100 g/L), KOH 洗涤液 (10 g/L), 硫脲饱和溶液, 酒石酸溶液 (60 g/L), NaAc 溶液 (600 g/L), 盐酸 ($1+1$), 硝酸 ($1+1$), $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($1+1$)。

PAR 指示剂:将 0.2 g 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚溶于 100 mL 水中,加 3 滴氨水。

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液: 称取 54 g NH_4Cl , 溶于 700 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(1+1)$ 中, 稀释至 1 000 mL 备用, 此缓冲溶液 $\text{pH}=10$ 。

铋标准溶液(1.000 0 mg/mL): 称取 1.000 0 g 纯金属铋, 置于 250 mL 烧杯中, 加 100 mL 硝酸(1+1), 低温溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

EDTA 标准溶液: 称取 3.7 g EDTA, 溶于 1 000 mL 二次去离子水中。

移取铋标准溶液 25 mL, 置于 250 mL 烧杯中, 用水稀释至 100 mL, 加入 5 mL 饱和硫脲, 10 mL 酒石酸溶液, 用 NaAc 溶液调节 pH 值至 1.5~1.7 (精密 pH 试纸检查), 加入 1 g 抗坏血酸, 搅拌溶解, 加入 PAR 指示剂 4 滴, 立即用 EDTA 标准溶液滴定至由红色变为黄色为终点。计算 EDTA 标准溶液对铋的滴定系数(T)。

1.2 样品处理

称取 0.2 g 碲铋渣样品(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 烧杯中, 加入 30 mL $\text{HCl}(1+1)$, 加热至微沸, 并保持 2 min。稍冷, 加入 10 mL $\text{HNO}_3(1+1)$, 继续加热至样品溶解完全, 取下冷却至室温。

加入 50 mL NH_4Ac 溶液, 20 mL $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(1+1)$ 调至 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 出现, 并过量 5 mL, 静置 15 min。中速定量滤纸过滤沉淀, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液洗涤烧杯 3 次, 沉淀 10 次。

将沉淀连同滤纸一起转入原烧杯, 加入 KOH 溶液 30 mL, 轻轻捣碎滤纸, 混匀, 置于电炉上低温煮沸 10 min, 使 Te 充分溶解。冷却, 中速定量滤纸过滤, 使用 KOH 洗涤液洗涤烧杯 3 次, 沉淀 10 次。将沉淀连同滤纸转入原烧杯中, 此时 Bi^{3+} 存在于沉淀中, 与 Te^{4+} 完全分离。

1.3 实验方法

于烧杯中加入 30 mL $\text{HNO}_3(1+1)$, 轻轻捣碎滤纸, 混匀, 置于电炉上加热至盐类溶解完全, 取下冷却, 用水稀释至 100 mL。加入 5 mL 饱和硫脲, 10 mL 酒石酸溶液, 用 NaAc 溶液调节 pH 值 1.5~1.7 (精密 pH 试纸检查), 加入 1 g 抗坏血酸, 搅拌溶解, 加入 PAR 指示剂 4 滴, 立即用 EDTA 标准溶液滴定至由红色变为黄色为终点。按式(1)计算 Bi 的质量分数。

$$W/\% = \frac{T \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, T 为 EDTA 标准溶液对铋的滴定系数,

mg/mL;

V 为滴定铋所耗 EDTA 标准溶液体积, mL;

m 为称样量, g。

2 结果与讨论

2.1 共沉淀剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量

移取 60 mg Bi^{3+} 溶液和 100 mg Te^{4+} 溶液混合, 根据样品处理(1.2)进行实验, 将所得三元共沉淀物过滤之后的滤液酸化, 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定其中 Te^{4+} , Bi^{3+} 含量, 得出共沉淀剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的用量大于 40 mg 时, 60 mg Bi^{3+} , 100 mg Te^{4+} 均能沉淀完全。

2.2 共沉淀 pH 值的选择

如图 1, 调节溶液 pH 值, 当溶液 $\text{pH} < 7$ 时, 沉淀率缓慢提高。当 $\text{pH} > 7$ 时, 沉淀率获得快速提高, 当 $\text{pH} \geq 10$ 时, 共沉淀完全。

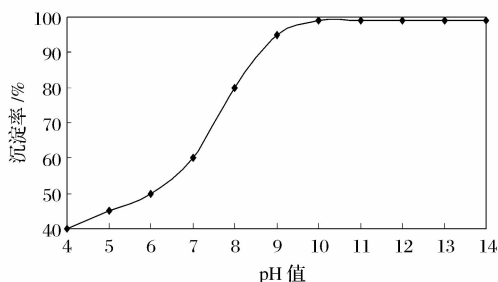


图 1 沉淀- pH 值曲线

Figure 1 The precipitation- pH curve.

2.3 共沉淀时间的确定

分别选取 5, 10, 15 min 作为三元共沉淀物沉淀时间。结果表明, 当沉淀时间为 10, 15 min 时, 沉淀均达到稳定的最大值, 对测定结果无影响。实验选择共沉淀时间为 15 min。

2.4 干扰元素与指示剂的选择

阳离子方面, 单独使用硫脲作为指示剂, 用氟化物掩蔽钍、锆和锡及用酒石酸掩蔽锑时, 会造成终点不明; 单独使用 PAR 作为指示剂, 铜(II)和钒(V)等与 PAR 生成红色络合物, 影响终点观察。阴离子方面, 以硫脲作为指示剂时, 硫酸根、氯根和乙酸根不影响, 而酒石酸、柠檬酸和氟离子影响终点观察; 以 PAR 作为指示剂时, 氟离子、硫酸根、氯根和酒石酸不影响测定, 故可以用其为掩蔽剂消除钍、锆、锡、锑和少量铈、钽的影响。用硫脲-PAR 混合指示剂可有效避免上述干扰。但是需预先加入硫脲, 在调节 pH 值时, 可以防止 Bi^{3+} 水解, 并可以消除一些干扰元素的影响。

2.5 精密度实验

按实验方法,对 Bi 含量为 18.47% 的 6 份碲铋渣样品进行分析,得出 $n=6$ 时,相对标准偏差 RSD 为 0.4%。

2.6 回收率实验

按实验方法,取碲铋渣样品 0.200 0 g,采用标准加入法测定了样品中 Bi 的含量。回收率结果见表 1。

表 1 样品中 Bi 的分析结果				
Table 1 Analytical results of Bi in samples /mg				
样品	样品本底值	标准加入量	测定总值	回收率/%
1	36.94	10.00	47.16	102.2
2	36.94	15.00	51.72	98.5
3	36.94	20.00	57.30	101.8
4	36.94	25.00	62.10	100.6
5	36.94	30.00	66.58	98.8

(上接第 56 页)

高,完全可用于测定湿法炼锌各中间液中铋的浓度。

4 结 语

实验采用微分脉冲极谱法,应用伏安极谱仪、较简单的试剂体系测定了湿法炼锌中上清、一段净化后液、二段净化后液、电积新液、电积废液五种中间液中的铋,方法准确度与精密度较高、成本低、操作简单、快速,可用于湿法炼锌中铋的直接测定。

参 考 文 献

[1] Edwin S P,Christopher W,Alan M. Bond. Determination of trace elements in zinc plant electrolyte by differential pulse polarography and anodic stripping voltammetry [J]. Analytical Chemistry,1976, 48(12):1665-1668.

[2] 杨春霞,陈永亨,彭平安,等. 活性炭吸附-火焰原子吸收法测定环境样品中微量铋[J]. 理化检验:化学分册,

3 结 语

采用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀 Te^{4+} , Bi^{3+} , 分离去除其它元素杂质,再用 KOH 分离 Te^{4+} , Bi^{3+} , 消除 Te^{4+} 在滴定过程中对 Bi^{3+} 的干扰,在实际分析过程中达到很好的效果,所得结果准确。

参 考 文 献

[1] 肖捷音. 处理铜碲泥物料工艺流程的研究[J]. 有色矿冶,1996(1):31-32.

[2] 沈广鑫. 重铬酸钾滴定法测定中和渣中碲[J]. 江西冶金,2008, 28(5):32-34.

[3] 禄妮,李波. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铋系超导材料中合金组分含量[J]. 中国无机分析化学,2012,2(2):30-33.

[4] 谭君林,胡存杰,李建平. 硒碳糊电极微分电位溶出法测定铜和铋[J]. 中国无机分析化学,2012,2(4):22-26.

2004,40(2):66-68.

[3] 张勤,刘亚轩,吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J]. 岩矿测试,2003,22(1):21-27.

[4] 张平,齐剑英,杨春霞,等. 分级提取-电感耦合等离子体质谱分析黄铁矿烧渣中重金属的化学形态[J]. 冶金分析,2006, 26(6):6-9.

[5] 何为,范中晓,霍彩虹. 微分脉冲极谱法测定痕量铋研究[J]. 电子科技大学学报,2004,33(3):309-311,315.

[6] 吴颖娟,陈永亨,曹小安,等. 黄铁矿废渣中铋的相态分布及其来源[J]. 广州大学学报:自然科学版,2003,2(5):419-422.

[7] Aleksander Ciszewski. Determination of thallic and thalious ions by differential pulse anodic-stripping voltammetry without preliminary separation[J]. Talanta,1990, 37(10):995-999.