

铋的预分离富集

谢素原 边归国^①

福建省三明市环保监测站 三明 365000

摘要 文章就近年来各种预分离富集 Bi 方法的某些进展作了概述,内容包括氢化物发生法、共沉淀法、萃取法、色谱法和浮选法,收集文献 48 篇。

关键词 铋 分离富集

在 Bi 的测定中,常见的分析对象有岩石、矿物、环境、生物样及各种合金等。这些分析对象往往基体成分复杂,而 Bi 的含量又低(Bi 在地壳中的平均含量是 $1.7\text{ng/g}^{[1]}$),即使利用现代分析测试技术,其灵敏度也常常达不到所需的要求。所以,分离富集是 Bi 分析中重要的一环。

Bi 主要呈正三价态,其电子层为 $18+2$ 结构,而且还有孤对电子,易形成配合物(特别重要的是卤配阴离子)。此外,Bi 还有能形成 BiH_3 、易水解等性质。这些性质是常用的萃取法、色谱法、浮选法、氢化物发生法和共沉淀法分离富集 Bi 的主要理论基础。

近年来分离富集 Bi 的各种方法都取得一定的进展。一些新的、实用的分离富集体系的开发对扩大各种方法的应用有很大潜力。对目前尚未完满解决的技术(如消除氢化物生成过程的化学干扰)和起步不久的技术(如金属配合物的高效液相色谱)的研究也还有待深入。本文就这些内容作一概述。

1 氢化物发生法

氢化物发生法反应速度快,便于自动化,取样量少且分离较完全,是分离富集微量 Bi 的最重要方法之一。由于 BiH_3 对热很不稳

定,而且 BiH_3 发生过程的化学干扰严重,给这种技术的发展带来一定限制。克服 BiH_3 发生过程的化学干扰已成为该技术研究的一个重要内容。目前常用的消除 BiH_3 发生过程化学干扰的方法有:(1)加入掩蔽剂;(2)选择适当的反应介质(通常是 HCl)和还原剂(通常是 NaBH_4 或 KBH_4)的用量;(3)利用其它分离方法;(4)加入某些金属离子(如 Fe^{3+} 离子)。不过这些方法都不是面面俱到的,消除化学干扰的问题至今仍未得到满意地解决。文献^[2]对氢化物发生技术中化学干扰的研究进展及存在的若干问题作了评述。

非水介质中的氢化物发生是集溶剂萃取的有效分离和氢化物发生法的诸多优点于一体的技术,其研究正得到重视。黄本立等^[3]曾比较详细地研究了非水介质中氢化物发生的反应体系以及与 ICP-AES 相结合时分析参数的影响。Nerin 等^[4]研究了非水介质中 BiH_3 产生的最佳条件。

与氢化物发生法结合的测定技术主要是原子光谱,能同时检测生成氢化物而与基体分离的多种元素。这种联用技术已越来越得到重视。

表 1 列出了近年来一些氢化物发生分离富集 Bi 的应用。

① 谢素原 男,助理工程师,冶金化学分析专业,从事于原子吸收分析。

边归国 男,工程师,分析化学专业,从事于电化学及原子吸收分析。

表1 氢化物发生分离富集铋

测定元素	试样	试样分解	反应介质及还原剂	测定方法	回收率(%)
As, Sb, Bi	水系沉积物, 多金属矿	王水	10% HCl、硫脲、抗坏血酸、KBH ₄	ICP-AES ^[6]	
As, Sb, Bi	地球化学样品	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	10% HCl、KI、抗坏血酸、硫脲、邻菲罗啉、KBH ₄	AAS ^[6]	
Bi	矿石、水系沉积物	HCl, HNO ₃	10% HCl、硫脲、柠檬酸、KBH ₄	AAS ^[1]	96~100
Sb, Bi	化探试样	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HF	10% HCl、硫脲、KI、KBH ₄	AFS ^[7]	
As, Sb, Bi	地质样品	HCl, HNO ₃	HCl、酒石酸、硫脲、酒石酸钾钠、草酸、KI、KBH ₄	光度法 ^[8]	84~118
Bi	岩石、矿物、土壤、冶金产品	HF, HNO ₃ , HCl	5%~30% HCl、抗坏血酸、酒石酸、KBH ₄	光度法 ^[9]	
As, Sb, Bi	钢、铜合金、黄河水	合金用 HNO ₃ 、HClO ₄ 分解; 黄河水经过滤	KCl, HCl, KBH ₄	阳极溶出伏安法 ^[10]	94~110
Bi	铜粉	用 HNO ₃ 溶解后经 Fe(OH) ₃ 两次共沉淀分离 Cu	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KBH ₄	AAS ^[11]	97~100
As, Bi	钢	HNO ₃	邻菲罗啉、Fe ³⁺ 、KBH ₄	AAS ^[12]	

2 共沉淀法

近年来所报道的分离富集 Bi 的共沉淀法主要是无机共沉淀, 常见到的收集剂有水合 MnO₂、Fe(OH)₃、Mg(OH)₂ 等。这些方法可以分别简单、快速地从不同种类的常见基体元素中分离富集微量 Bi。目前的研究包括新的共沉淀体系探索及与其它分离方法联合

来提高分离富集效果。

有时, 大量无机共沉淀收集剂的引入会给其后的测定带来不便, 而有机共沉淀可以克服这个缺点, 但目前用有机共沉淀分离富集 Bi 的研究不多。

表2列举了近年来一些共沉淀分离富集 Bi 的应用。

表2 共沉淀分离富集铋

共沉淀元素	试样	共沉淀体系	测定方法	标准回收率(%)
Bi	铜粉	Fe ³⁺ 、NH ₃ ·H ₂ O	AAS ^[11]	97~100
Bi、Pb、Sb	纯银、硝酸银	Fe ³⁺ 、NH ₃ ·H ₂ O、pH11	AAS ^[13]	98.8~100
Bi	普通钢、低合金钢、钼铁	水合 MnO ₂	光度法 ^[14]	80~108
Bi	铅基、锡基合金、紫铜	Mg ²⁺ 、过量 NaOH 或过量 NH ₃ ·H ₂ O(对于紫铜)	光度法 ^[15]	97.9~101
Sb、As、Sn、Bi、Pb	高纯铜	La ³⁺ 、NH ₃ ·H ₂ O、pH9~10	ICP-MS ^[16]	90~105

3 萃取法

Bi 易与多种配位体形成配合物,使 Bi 的萃取化学也变得丰富。近年来利用螯合萃取体系或离子缔合萃取体系分离富集 Bi 的研究不少。人们通过探索新的萃取剂、改进萃取分离条件或与现代分析测试技术结合,拟定了许多快速、准确、选择性和精密度均好的分析 Bi 的方法。表 3 列出了近年来一些液-液萃取分离富集 Bi 的应用。

液-固萃取的特点是利用金属离子在液-

固两相间分配来实现干扰离子的分离,它既有液-液萃取的优点又克服了液-液萃取时有机溶剂的引入给环境和测定带来的影响。文献^[17]对吐温-(NH₄)₂SO₄-二甲酚橙液-固萃取体系萃取 Zr(IV)、Bi(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Sc(Ⅲ)的行为作了讨论。文献^[18]用微晶二苯甲酮萃取三丁基十六烷基磷四碘铋酸盐,借助光度法测定,50μg Bi 的变异系数为 0.59%(n=10)。

表 3 液-液萃取分离富集铋

萃取元素	试样	水相	有机相	测定方法	回收率(%)
Ag、Pb、Zn Bi、Sn	铜-镍产品 阳极沉淀物	三羟基硝酸铵	双-(2-乙己基)二硫代 磷酸氢脂、甲苯	AAS ^[19]	
Bi	纯铜	0.3mol/L HNO ₃	P204、正庚烷	光度法 ^[20]	98.8~101.3
Cu、Co、Ni Bi、Pb、Cd	矿泉水	DDTC、酒石酸 钾钠 pH 8	MIBK	AAS ^[21]	>98
Bi	铜合金、锌 基合金、纯铅	1mol/L HClO ₄ 、20% ~40%乙醇、DEMAP	正丁醇	光度法 ^[22]	98.5
Bi、Cu	钨矿、精矿	酒石酸盐、EDTA、 二乙基二硫代氨基 甲酸钠	苯	电子自旋共振 光谱 ^[23]	
Bi	铋铅铜合金	稀 HNO ₃	HDEHP、硝基苯	AAS ^[24]	97±2
Bi	多金属矿、 精矿	NaI、甲酸铵、 pH3~4	1-(2-吡啶偶氮)- 2-萘酚、CHCl ₃	光度法 ^[25]	
Bi	水	CTMAB、柠檬酸、 H ₃ PO ₄ 、KI	CHCl ₃	AAS ^[26]	95~105
Bi	岩石、矿物	HCl、抗坏血酸、KI	TOPO、MIBK	AAS ^[27]	
Bi	土壤、矿石	0.5~4 mol/L H ₂ SO ₄ 、KI	氯化 N-苯基-N'-O- 甲苯苯甲脒、CHCl ₃	光度法 ^[28]	
Pb、As、Sb、 Bi、Sn	合金钢、 高温合金	4.05mol/L H ₂ SO ₄ 、NH ₄ I	MIBK	ICP-AES ^[29]	Sn、Pb、Bi 萃取率>95%

4 色谱法

活性炭是 Bi 的良好吸附剂,在适当介质下 Bi 可被定量吸附,再用洗脱剂洗脱或直接

灰化,将被吸附的 Bi 转化为测定形式。方法可用于岩石、矿物、土壤、金属、环境等样品中 Bi 的分析^[30,31]。

在水质分析中, 巯基棉常被用来分离富集微量 Bi^[32,33]。另外, 文献^[34]报道了用双硫脲处理的聚氨脂泡塑定量富集 Bi(Ⅲ)和 Zn(Ⅱ)。用巯基剂负载的硅胶预富集后, 借助氢化物发生原子吸收光谱测定水中痕量 Bi, 检出限为 1 ng^[35]。

在离子交换色谱领域中, 已应用阳离子交换色谱或阴离子交换色谱来分离富集 Bi, 前者常以 Bi 的水合阳离子或 Bi³⁺ 离子形式被吸附^[36-38], 后者往往以 Bi 的卤配阴离子形式被吸附^[39,40]。

金属配合物的高效液相色谱技术发展引人注目, 通常是结合柱前或柱后衍生, 借助光度法测定。它集色谱分离的高效性和光度分析的灵敏于一体, 是一种很有发展潜力的方法, 可惜目前该法分析 Bi 的研究不多。Irth 等^[41]利用二乙基二硫代氨基甲酸金属配合物进行了高效液相色谱分析 Pb、Cd、Bi 的研究, 获得令人满意的效果。

在萃取色谱领域, 文献^[42]报道了以浸有 7-十二碳烯-8-羟基喹啉的 XAD-4 树脂为填充剂, 柱萃取海水中微量 Mn、Bi、Cu、Cd、Ni、Ga 的研究。实验证明, pH2~5 时 Cu²⁺、Bi³⁺、Ga³⁺ 可被定量吸附, 并为 1 mol/L HCl 洗脱。以三苯基膦化氧作固定相, NaAc 或琥珀酸钠或丙二酸钠作流动相的反相纸色谱, 有效地分离了 As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)和 Bi(Ⅲ)^[43]。

5 浮选法

使 Bi 的配阴离子与某些大体积的碱性染料(如三苯甲烷类)形成既疏水又疏有机溶剂的离子缔合物, 用溶剂浮选收集, 结合原子光谱或光度法测定, 在文献^[44-46]中报道了一些效果良好的方法。用 N-十二烷酰-N-甲氨基乙酸作金属的离子浮选, Zn、Pb、Cd、Ni 和 Bi 的回收率为 96.2%~99.5%^[47]。用十二烷基磺酸钠浮选收集吸附有 Bi 的阴离子交换树脂 EDE-10P, 结合石墨炉原子吸收光谱

测定, 分析了有色金属合金试样中的 Bi, 检出限为 1 ng/g^[48]。

6 参考文献

- 1 雷雨. 电热氢化物-原子吸收法测定矿石和水系沉积物中痕量铋. 理化检验(化学分册). 1988, 24(6): 342.
- 2 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展. 光谱学与光谱分析. 1991, 11(2): 68.
- 3 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 砷、锑、铋的非水介质氢化物发生-高频感耦等离子体原子发射光谱的研究. 分析化学. 1987, 15(9): 801.
- 4 Nerin C, Urdanoz A, Cacho J, Garnica A. Generation of Bismuthane in Non-Aqueous Media. *Mikrochim Acta*. 1989, 11(1/2): 91.
- 5 熊采华, 邹俊城, 黄秀英. 氢化物发生等离子体发射光谱法测定水系沉积物及多金属矿中砷、锑和铋. 地质实验室. 1990, 6(1): 12.
- 6 张佩瑜. 氢化物-原子吸收光谱法测定地球化学样品中的砷、锑、铋. 光谱学与光谱分析. 1989, 9(1): 61.
- 7 戴建中. 氢化物原子荧光法测定化探样品中锑和铋. 分析实验室. 1989, 8(2): 61.
- 8 邱淑华, 张东卓. 两次双波长吸光度法同时测定砷、锑、铋三组分的研究. 理化检验(化学分册). 1990, 26(1): 13.
- 9 徐其林. 氢化物分离-SAF-OP 光度法测定微量铋. 冶金分析. 1989, 9(6): 57.
- 10 仰蜀薰, 张书胜. 氢化物分离-金膜电极阳极溶出伏安法测定砷、锑、铋. 分析实验室. 1988, 7(12): 11.
- 11 王莉萍, 李艳军, 张福元. 沉淀分离-氢化物原子吸收光谱法测定铜粉中微量铋. 分析实验室. 1989, 8(3): 73.
- 12 康继乐, 丁茶珍. 氢化物原子吸收法测定钢中的痕量砷和铋. 冶金分析. 1988, 8(3): 24.
- 13 戴亚明, 宋美珍. 原子吸收光谱法测定纯银或硝酸银中铋铅锡铁. 冶金分析. 1989, 9(1): 21.
- 14 印德俊. 不锈钢中微量铋的光度法测定. 冶金分析. 1991, 11(2): 57.
- 15 陈婉如, 葛圣松, 潘教麦. 对氯偶氮膦与铋显色反应的研究及其应用. 理化检验(化学分册). 1988, 24(4): 194.
- 16 Nakamura Y, Fukuda T. Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth, Tin and Lead in High-Purity Copper by Coprecipitation Separation-ICP-MS. 分析化学(日). 1990, 39(1): T17.
- 17 李步海, 沈静茹. 吐温 60-盐-水溶性螯合剂固液萃取体

- 系. 分析试验室. 1991, 10(1): 19.
- 18 Burns D T, Tungkananuruk N. Spectrophotometric Determination of Bismuth after Extraction of Tributylhexadecylphosphonium Tetraiodobismuthate (Ⅱ) by Micro-Crystalline Benzophenone. *Anal chim.* 1987, 197: 285.
- 19 Denisov V V, Skvortsova U P, Yatsenko V T, Verevkin G V. Extraction-atomic-absorption Determination of Silver, Lead, Zinc, Bismuth and Tin in Sample of Copper-Nickel Production. *ЖАХ.* 1987, 42(1): 95.
- 20 肖永球. P204 萃取分离光度法测定纯铜中微量铋. 分析试验室. 1988, 7(9): 60.
- 21 庞永, 姚俊. 酒石酸钾钠掩蔽 DDTC-MIBK 萃取 FAAS 法连续测定矿泉水中的铜钴铋铅镉. 理化检验(化学分册). 1990, 26(6): 349.
- 22 杨代菱, 张华山, 陈立华. 新显色剂偶氮氮磷-DBM 与铋显色反应的研究. 分析化学. 1988, 16(9): 792.
- 23 Solozhenkin P M, Usova S V, Pupkov V S, Zonova S V. Use of ESR for Determination of Bismuth. *ЖАХ.* 1986, 41(9): 1631.
- 24 周德海, 陈正康. 铋铅铜合金中铋的分离和测定. 化学通报. 1988(7): 31.
- 25 Rakhmatullaev K, Giyasov A Sh. Selective Extraction-Spectrophotometric Determination of Bismuth (Ⅱ) Using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Завод Лаб.* 1989, 55(5): 14.
- 26 李军, 孙敏, 赵曦白. CTMAB 为萃取剂-石墨炉原子吸收法测定水中痕量铋. 环境科学. 1987, 8(4): 69.
- 27 Roy N K, Das A K. Determination of Bismuth at Parts Per Million Levels in Rocks and Minerals by Flame Atomic-Absorption Spectrometry. *J Indian Chem Soc.* 1989, 66(5): 353.
- 28 Ghosh A, Patel K S, Mishra R K. Extraction spectrophotometric Determination of Bismuth (Ⅱ) with Iodide and Amidines. *Bull Chem Soc Jpn.* 1989, 62(11): 3675.
- 29 张健倡, 李振利, 黄惠民, 胡振宇, 朱吕田. 溶剂萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定钢铁中铅砷铋铊. 分析化学. 1991, 19(6): 677.
- 30 Rodionova T V, Ivanov V M. Atomic-absorption Determination of Copper, Bismuth, Lead, Cadmium and Zinc in Sea-Water after Preconcentration with Diethyl- and Dibutyl-Phosphorodithioic Acids. *ЖАХ.* 1986, 41(12): 2181.
- 31 熊英. 活性炭富集原子发射光谱法测定化探样中的金铋铅. 地质实验室. 1989, 5(2): 70.
- 32 张清, 薛田. 铋与 8-羟基喹啉偶氮苯磺酸的极谱络合吸附波. 分析化学. 1987, 15(11): 990.
- 33 任吉存, 李善祥, 熊少祥, 汪呈理. 三氯偶氮胂与铋显色反应研究及应用. 分析化学. 1990, 18(3): 288.
- 34 Hamza A G, Farag A B, Amireh T A et al. Detection Quantitative Collection and Semi-quantitative Determination of Bi(Ⅲ) and Zn(Ⅱ) in Aqueous Media Using Polyurethane Foam Treated with Dithizone. *Anal Sci.* 1990, 6(6): 889.
- 35 Haruta A, Matsumoto K, Terada K. Determination of Trace Amounts of Bismuth in Water by Hydride-Generation Atomic-Absorption Spectrometry after Preconcentration with Thionalide-Loaded Silica. *Anal Sci.* 1989, 5(3): 319.
- 36 Adsul J S, Dias C C, Iyer S G et al. Use of Chelex 100 in Determination of Bismuth in Sulphide Ores, Concentrates, Metals and Alloys. *Talanta.* 1987, 34(5): 503.
- 37 Sarzanini C, Mentasti E, Gennaro M C et al. Pre-Concentration and Determination of Ultra-Traces of Lead and Bismuth. *Talanta.* 1986, 33(10): 835.
- 38 Meintjies E, Strelow F W E, Vicior A H. Separation of Bismuth from Gram Amounts of Thallium and Silver by Cation-Exchange Chromatography in Nitric Acid. *Talanta.* 1987, 34(4): 401.
- 39 任玉林, 邢贵德, 赵亚忠. 离子交换比色法测定水中微量铋. 吉林大学自然科学学报. 1988(4): 95.
- 40 易瑞士, 田世龙, 王玉琴. 离子交换树脂比色法测定天然水中微量铋. 兰州大学学报(自然科学版). 1989, 25(1): 145.
- 41 Irth H, De Jong G J, Brinkman U A T et al. Determination of Lead(Ⅱ), Cadmium(Ⅱ) and Bismuth(Ⅲ) by Reversed-Phase Liquid Chromatography of their Diethyldithiocarbamate Complexes with Post-Column Ligand Exchange and Selective Spectrophotometric Detection. *Chromatogr.* 1989, 482(2): 317.
- 42 郎惠云, 中山英一郎, 波多野博行. 海水中微量元素的分析: 柱萃取原子吸收法的研究. 西北大学学报. 1990, 20(1): 31.
- 43 Raman B, Shinde V M. Separation Studies of Arsenic(Ⅲ), Antimony(Ⅲ) and Bismuth(Ⅲ) by Reversed-Phase Paper-Chromatographic Technique. *Anal Lett.* 1987, 20(7): 1027.

- 44 Ortuno J A, Sanchez-Pedreno C, Ballesta J T. Spectrophotometric Determination of Bismuth Using a Flotation Process with 2,4,6-triphenylpyrylium Perchlorate. *An Quim Ser B*. 1987, 83(1):101.
- 45 吴绍祖. 浮选-原子吸收法连续测定 ppb 级银铅镉金铋铜. 光谱学与光谱分析. 1989, 9(6):59.
- 46 吴绍祖, 方文焕. 浮选-原子吸收光谱法的研究. 分析化学. 1991, 19(3):286.
- 47 Nozaki T, Yamashita H, Kanda K. Ion Flotation of Metals with N-dodecanoyl-N-methylaminoacetic Acid. 分析化学(日). 1989, 38(10):537.
- 48 Ososkov V K, Plintus A M, Kornelli M E, Zakhariya A N, Lozanova E V. Determination of Bismuth in Non-Ferrous Metal Alloys by Flotation-Atomic Absorption Spectrometry. *Завод Лаб*. 1986, 52(11):36.

〈收稿日期:1992-08-13, 修回日期 1993-02-15〉

Separation and Enrichment of Bismuth

Xie Suyuan and Bian Guiguo

(Sanming Station of Environmental Monitoring of Fujian Province, 365000)

Recent developments of the separation and enrichment methods of bismuth are reviewed, including hydride generation, coprecipitation, extraction, chromatography and floatation, with 48 references cited.

Key words: bismuth, separation and enrichment