

用 JP-303 型极谱分析仪测定矿石中铜铅镉锌锡

王志斌,毛禹平

(昆明冶金研究院,云南昆明 650031)

摘要:探讨了用智能化极谱分析仪 JP-303 型仪器测定矿物中铜铅镉锌锡的分析方法,铜铅镉锌 4 种元素在 $\text{HClO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 体系中一次扫描连续测定;锡在 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{草酸} - \text{次甲基兰}$ 体系中测定,所拟方法简便、快速,与传统方法比对结果吻合,样品加标回收率在 96% ~ 106%。

关键词:极谱分析法;矿石分析;铜;铅;镉;锌;锡

中图分类号:O658.4 文献标识码:A 文章编号:1007-855X(2007)04-0005-04

Determination of Cu, Pb, Cd, Zn and Sn in Ore by JP-303 Polarographic Analyzer

WANG Zhi-bin, MAO Yu-ping

(Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: The determination of Cu, Pb, Cd, Zn and Sn in Ore by JP-303 polarographic analyzer is introduced. Cu, Pb, Cd and Zn in $\text{HClO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ system can be continuously determined by scanning once, and Sn in $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} - \text{methylene blue}$ system can also be measured, which is more convenient and quicker than the conventional method. The result is just the same and the recovery of marked sample can reach 96%—106%.

Key words: polarographic analysis; composition analyzing of ore; Cu; Pb; Cd; Zn; Sn.

0 引言

极谱分析是一种投资小、使用简便、灵敏度高、检测含量范围宽、检测元素多、容易掌握的分析方法。上个世纪 50 年代以来,极谱分析法在我国便受到了重视和推广。特别是成都仪器厂在我国先后推出 JP-1(A), JP-2 型示波极谱仪后,采用极谱分析的部门和单位(如冶金、地质、环保、卫生等)就更为广泛和普遍了。近年来,由于电子科学及微极智能化的发展,成都仪器厂又成功地推出了 JP-303 全自动智能化极谱分析仪及 JP-06A 精密极谱分析仪,在专用微机(电脑)的控制下,仪器的功能和应用又有了极大的提高和扩展,特别是在电极系统的改进方面,更有较大的起色,让操作者可容易地更换各种电极,实现溶出极谱法与整机的联合应用,从而让过去很多不能开展的元素实现了极谱法分析。

电化学分析是分析科学中不可替代的一个领域,而极谱分析在电化学分析中有占有极其重要的位置。昆明冶金研究院是云南省开展极谱分析较早的单位。近年来,我们在使用 JP-303 型仪器过程中,觉得此仪器优越、实用。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

JP-303 型极谱分析仪(成都仪器厂,配专用打印机,三电极系统:滴汞电极,饱和甘汞电极,铂电极);铜、铅、镉、锌混合标准溶液:用纯金属(>99.9%)以硝酸溶解配制为 5% HNO_3 介质溶液;锡标准溶液:用纯金属锡(>99.9%)以王水溶解,配制为 20% HCl 介质溶液;磷酸溶液:0.5% (V/V);硫酸溶液:(1+1);

收稿日期:2007-04-04.

第一作者简介:王志斌(1949-),男,副编审.主要研究方向:化学仪器分析.

草酸溶液:3.2% (W/V);次甲基兰溶液:0.2% (W/V);氯化钡溶液:10% (W/V). 所用试剂均为分析纯.

1.2 仪器工作条件

实验选定:测定铜、铅、镉、锌时仪器的工作条件及四元素的极谱波形见图1;测定锡时,仪器的工作条件及锡的极谱波形见图2.

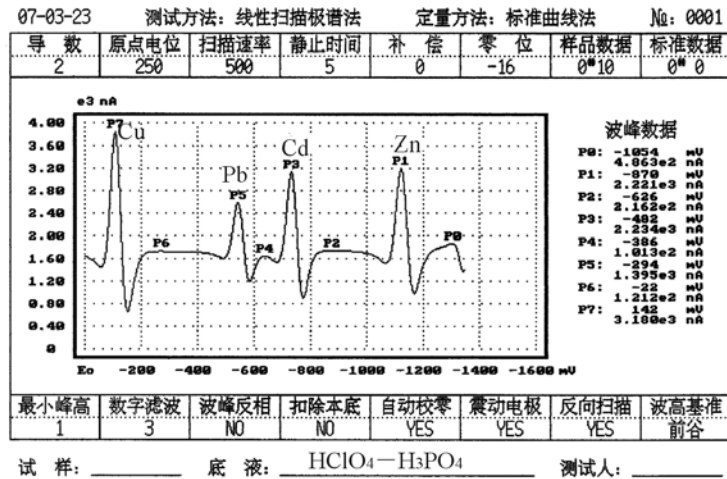


图1 仪器工作条件及Cu,Pb,Cd,Zn 4元素的极谱图

Fig.1 Working condition of the instrument and polarogram of Cu, Pb, Cd and Zn

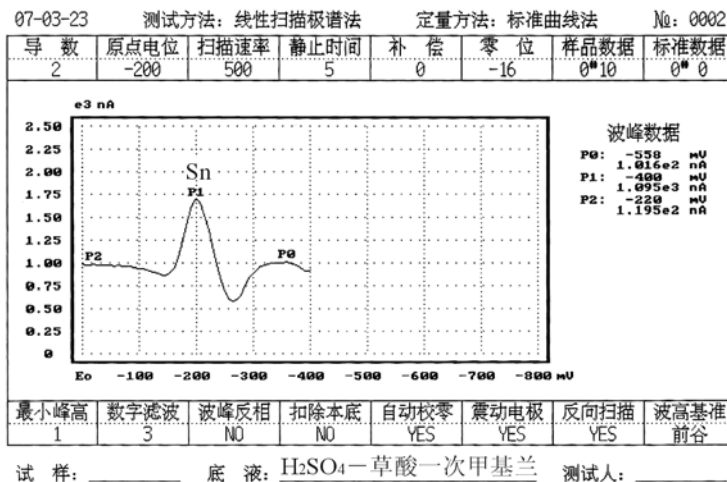


图2 仪器工作条件及Sn的极谱图

Fig.2 Working condition of the instrument and polarogram of Sn

1.3 实验方法

1) 铜、铅、镉、锌的一次扫描连续测定:分别准确移取一定含量铜、铅、镉、锌4元素的混合标准溶液(含4元素各:0.0,50.0,100.0,200.0,⋯,2000.0 μg)于一系列250 mL烧杯之中,加入高氯酸10.0 mL,在电炉上蒸至冒高氯酸烟,取下放冷,又加入40 mL 6.5% H₃PO₄,以水分别移入一系列100.0 mL容量瓶中,水稀释至刻度混匀.此标准系列中4元素的浓度均为每毫升分别含4元素为0.0,0.5,1.0,2.0,⋯,20.0 μg,倒出上述标准工作液少许于小电解杯中,在选定的仪器工作条件下,测定4元素的峰电流值,并以此为纵坐标,4元素的浓度为横坐标,绘制4元素的工作曲线.试验证明:Cu,Pb,Cd,Zn 4元素的质量浓度在0~20.0 μg/mL与峰电流值呈正比,检出限为0.01 μg/mL.

2) 锡的测定.分别准确吸取一定量锡标液(含Sn:0.0,50.0,100.0,200.0,⋯,2000.0 μg)于一系列250 mL烧杯之中,加入(1+1)H₂SO₄8 mL,在电炉上蒸至冒硫酸烟,取下放冷.用洗瓶吹入3.2%草酸转移

溶液于一系列 100.0 mL 容量瓶之中,并加入 1.0 mL,0.2% 次甲基兰溶液,继续用 3.2% 草酸稀释至刻度,混匀.此为 Sn 之标准系列溶液,每毫升含 Sn 为 0.0,0.5,1.0,2.0,⋯,20.0 μg . 倒出少许此标准溶液于小电解杯之中,在选定的仪器工作条件下上机测试,用所得 Sn 的峰电流值做纵坐标,Sn 的质量浓度做横坐标,绘制 Sn 的工作曲线.实验证明:Sn 的质量浓度在 0.0~20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 与峰电流值呈正比,Sn 的检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

2.1.1 对于 Cu, Pb, Cd, Zn 4 元素的连测

实验证明:在 $\text{HClO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 体系中,要完成同一溶液中 4 个元素的一次扫描测定,除 Pb, Cd 为可逆波外, Cu, Zn 为不可逆波只能用反向(阳极化)扫描测定,扫描速率适当加快为 500 mV(比 JP-2 型高一倍),有利于电极过程的尽快完成,这对于提高测定过程抗干扰能力、改善波形、稳定波高波形均有好处.原点电位选为 200 mV,扫描幅度定为 -1 200 mV,即使 4 元素能在同一次扫描过程中出波,又使滴汞易于同步,2 次导数的选择,使波形尖锐,提高了测定的分辨率.

2.1.2 对于 Sn 的测定

实验证明:在 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{草酸} - \text{次甲基兰}$ 体系中,原点电位选为 -200 mV,扫描速率 500 mV/s,2 次导数测定,反向(阳极化)扫描,可获灵敏、稳定、重现性好,线性范围宽的效果,选择扫描幅度不太大的范围:0~400 mV,尚可消除其余杂波的干扰,提高了测定的抗干扰能力.

2.2 样品处理方式的选择

2.2.1 对于 Cu, Pb, Cd 和 Zn 4 元素的分析

实验证明:采用王水加氢氟酸分解矿样,4 元素均可被溶出.

2.2.2 对于 Sn 的分析

酸可溶样,同 2.2.1 即可.酸不可溶样:须用 Na_2O_2 熔,方能使 Sn 全部溶出.在此,并先经水浸,让大部分生成氢氧化物的离子沉淀与 Sn 分离,有利于 Sn 的后续测定.

2.3 共存元素的影响及消除

1)对于 Cu, Pb, Cd, Zn 4 元素的连测:矿样中常见的碱金属,碱土金属在本测定体系中,电位不在扫描幅度内(较负)故不干扰 4 元素的测定. Fe, As, Sb, Bi, Sn 等由于 H_3PO_4 的络合作用,且仪器测定选用反向扫描,也不干扰 4 元素的测定.在本体系中, Cl^- 与 Cu 波接近,会干扰 Cu 的测定,但测定液在经高氯酸冒烟处理后, Cl^- 已被除去,故不再干扰 Cu 的测定.

2)对于 Sn 的测定:由于草酸已将大部分金属离子沉淀;再之,反向扫描可消除 As, Sb, Bi 等离子的干扰(因它们的电极过程不可逆),且碱熔-水浸后,矿样中大部分呈氢氧化物沉淀的元素已被分离, Pb 波虽与 Sn 波重合,但在 H_2SO_4 存在下,引入了大量 Ba^{2+} ,使 Pb^{2+} 与 BaSO_4 呈共晶沉淀,也消除了 Pb 对 Sn 的干扰.

2.4 样品分析

2.4.1 Cu, Pb, Cd, Zn 4 元素的分析步骤

1)视样品中 4 元素的含量,称取 0.01~0.1 g 样品(过 200 目筛)于 250 mL 烧杯中,用王水加少许氢氟酸溶解片刻,加入高氯酸 2.5~10.0 mL,继续蒸至高氯酸冒烟,又加入 6.5% H_3PO_4 10.0~40.0 mL,微热放冷.

2)以水转移上液于(25.0~100.0 mL)比色管中,稀释定容,混匀.

3)倒出少许溶液于干燥的小电解杯中,加入少许抗坏血酸(约 10 mg),摇匀溶解后,即可上机在选定的仪器工作条件下测试.每批带相近浓度之 4 元素混合标准系列同时测定,扣除空白后,按标准比较法计算样品中 4 元素的百分含量.

4) 实验证明:由于本法测定4元素的定量线性范围为:4元素分别在0.02~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围与峰电流值呈正比关系,为此,高氯酸和6.5%磷酸用量与定容体积(即测定体积)之关系应符合表1.

5) 用本法分析部分样品中Cu, Pb, Cd, Zn的结果对照及样品加标回收见表2.

表1 高氯酸和磷酸用量与测定体积之关系

Tab.1 Relationship between acid requirement (HClO_4 , H_3PO_4) and volume

定容体积/mL	HClO_4 用量/mL	H_3PO_4 (65%) 用量/mL
25.0	2.5	10.0
50.0	5.0	20.0
100.0	10.0	40.0

表2 铜、铅、镉、锌分析结果对照及样品加标回收率

Tab.2 Analyzing result contrast among Cu, Pb, Cd and Zn, and its recovery

	本法结果/%				它法结果/%				样品加标回收结果	
	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn	加入量/ μg	回收率/%
样品1	0.051	1.23	0.0054	1.50	0.050	1.25	0.005	1.52	100.0	98~101
样品2	0.61	3.23	0.021	5.20	0.61	3.24	0.022	5.30	200.0	96~105
样品3	2.50	1.75	0.30	2.02	2.53	1.76	0.31	2.00	1000.0	98~106

2.4.2 Sn 的分析步骤

1) 酸可溶试样(渣、烟尘)的处理:称取0.01~0.1 g 样品(过200目筛)于250 mL 烧杯中,用王水加少许氢氟酸溶解片刻,取下放冷.

2) 原矿及酸不溶试样的处理:称取0.01~0.1 g 样品(过200目筛)于30 mL 铁(或镍)坩埚中,加入3~5倍量的 Na_2O_2 ,混匀,再覆盖一层,于700 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中熔融5 min,取出放冷.用热水浸取,并加少许无水乙醇,煮沸,洗脱坩埚,以水转移此液于一定体积(100.0~250.0 mL)容量瓶中,混匀,过滤出部分清液,分取1~10 mL 滤液于250 mL 烧杯中.

3) 向上边1)和2)烧杯中加入(1+1) H_2SO_4 8 mL,并于电炉上蒸至冒 H_2SO_4 烟,取下放冷.

4) 向3)烧杯中用盛3.2%草酸的洗瓶吹入草酸约10.0 mL,微热片刻溶解杯底之盐类.冷后,继续用3.2%草酸转移烧杯中溶液至100.0 mL 比色管中,同时向比色管中补加0.2%次甲基兰溶液1.0 mL,10% BaCl_2 0.5 mL,再继续用3.2%草酸稀释至刻度混匀.

表3 锡的分析及样品加标回收结果对照

Tab.3 Analyzing result of Sn and its recovery

样品	本法结果/%		它法结果/%	样品加标回收结果	
	1#杯	2#杯		加入 Sn 量/ μg	Sn 回收率/%
炉渣	0.050	0.051	0.049	50.0	96
烟尘	0.52	0.53	0.50	100.0	98
原矿	0.81	0.82	0.80	200.0	100
配料	3.97	3.89	4.10	1000.0	99
炉料	10.02	10.04	10.10	-	-

5) 取上述溶液4)之澄清液(或干过滤出液)少许至小电解杯中,即可上机在选定的仪器工作状态下,测定锡的极谱峰电流.每批带相近之Sn标准系列溶液同时测定,扣除空白后,按标准比较法计算样品中Sn之百分含量.

6) 用本法分析部分样品中Sn的结果对照见表3.

参考文献:

- [1] 高小霞.极谱催化波[M].北京:北京科学出版社,1991.
- [2] 汪尔康,奚治元,刘立尧,段士斌.示波极谱及其应用[M].成都:四川科学技术出版社,1984.
- [3] JP-303型极谱分析仪使用说明书[Z].成都:成都仪器厂,1994.