

滴汞电极2.5次微分电分析法直接测定 钨精矿中锡含量

岑传铨 庄秀润

(应用化学系)

摘 要

根据多阶半微分电分析法具有高灵敏度、高分辨率的特点,本文选用氯化四苯砷-硫酸-氯化钠作底液能大大提高锡测定的灵敏度.峰电位 E_p 为 -0.56V (vs SCE),锡含量在 $1.2 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-9}\text{g/ml}$ 范围内峰高与浓度成线性关系,对钨精矿中锡含量测定结果满意,回收率为98—102%,同时对极谱波的性质进行了初步探讨.

一、前 言

钨精矿中锡含量的测定,常用碘量法^[1],也有人采用桑色素比色法,前者灵敏度不高且手续烦琐,后者需要萃取手续而较费时.至于原子吸收分光光度法,同样存在灵敏度不高,常规的极谱测定法既灵敏度低,又铅和锡的峰电位几乎重叠,干扰严重需要预先分离铅^[2].

滴汞电极多阶半微分电分析法除了灵敏度高、分辨率好之外,还具有波形清晰、容易准确测量和再现性好等特点^[3].在常规极谱所用的硫酸-氯化钠底液中加入氯化四苯砷^[4],试验结果表明,在同一条件下峰电流有很大的提高.三倍锡量的铅存在对测定不干扰.

二、实验部分

1、仪器与试剂

82-1型新示波伏安仪;

JP-1A型示波极谱仪;

氯化四苯砷(TPAC 0.2%乙醇溶液);

硫酸(1:1);

氯化钠(饱和溶液);

锡标准溶液:配制每ml含1mg锡的标准溶液(用20%硫酸配制),吸取上述溶液用8%

本文1986年11月3日收到.

硫酸稀释至每ml含锡 $100\mu\text{g}$ ，再用同样方法稀释至所需浓度。

试剂均为分析纯，蒸馏水为一次蒸馏水。

2、试验方法

在25ml容量瓶中加入一定量的锡标准溶液及适当的底液，用蒸馏水稀释至刻度，以铂丝为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极，在82-1型新示波伏安仪上以 350mV/s 的扫描速度在 $-0.3 \sim -1.0\text{V}$ 范围内进行扫描，记录2.5次微分的峰高。

三、结果与讨论

1、底液的选择

按照试验方法，在含锡 $10\mu\text{g}$ 的试液中分别加入不同量的TPAC、乙醇、饱和NaCl和硫酸进行试验，其结果如图1、图2所示。

根据图1、2曲线，选用3mg TPAC(1.5ml 0.2%乙醇溶液)，10ml饱和NaCl以及10%的硫酸浓度。鉴于乙醇用量的增加明显地使峰高下降，故不另外加入乙醇。

2、波高与浓度关系

分别吸取 $0 \sim 100\mu\text{g}$ 锡标准溶液，置于25ml容量瓶中各加入所选定的底液进行测定，记录各自的峰高，结果如图3所示。

图3表明锡含量在 $0 \sim 100\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内，峰高与浓度成线性关系。

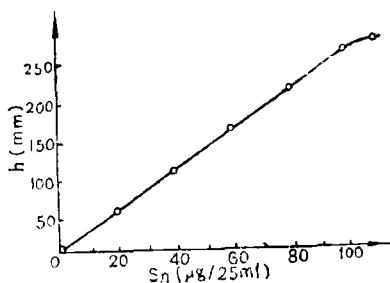


图3 峰高与浓度的关系

从图4可以看出在硫酸、氯化钠的底液中加入3mg TPAC(1.5ml 0.2%TPAC乙醇溶液)就有明显的吸附(曲线1)，从 $-0.2 \sim -1.0\text{V}$ 之间都降底了汞滴的表面张力，且曲线2、3重叠。其零电荷电位比曲线(1)左移了约 0.2V ，这说明滴汞电极表面吸附了氯化四苯砷阳离子^[5]。

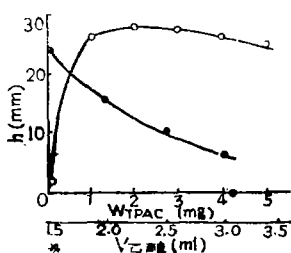


图1 底液对峰高的影响(1)

○表示TPAC用量
(H_2SO_4 浓度5%，
饱和NaCl 5ml)对峰
高的影响；
●表示乙醇用量
(H_2SO_4 浓度5%，
饱和NaCl 5ml，
TPAC 3mg)对峰高
的影响。

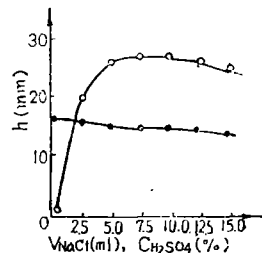


图2 底液对峰高的影响(2)

○表示饱和NaCl
用量(TPAC 3mg，
 H_2SO_4 浓度5%)
对峰高的影响；
●表示 H_2SO_4 浓度
(TPAC 3mg，饱和
NaCl 10ml)对峰高
的影响。

3、溶液放置时间对峰高的影响

$10\mu\text{g}/25\text{ml}$ 锡标准溶液在加入所选定的底液后分别放置12分钟、2小时、5小时和12小时进行测定，测得的峰高与放置时间长短无关。

4、共存元素的影响

在 $10\mu\text{g}/25\text{ml}$ 锡的标准溶液中，加入所选定的底液后，分别加入表1中所列的共存元素及其用量，然后进行测定，其结果如表1所示。

5、极谱波性质的初步探讨

(1) 毛细管电荷曲线：

表1 共存元素的干扰情况

共存元素含量倍数	共存元素	干扰情况
1000	Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、NO ₃ ⁻ 、Br ⁻ 、SiO ₃ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、酒石酸根、柠檬酸根(各离子分别与锡共存)	不干扰
500	Fe ³⁺ 、Mn ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 、Sb ³⁺ 、Al ³⁺ (各离子分别与锡共存)	不干扰
500	Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、Fe ³⁺ 、Co ²⁺ (各离子同时与锡共存)	不干扰
500	Mn ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 、Al ³⁺ (各离子同时与锡共存)	不干扰
250	Zn ²⁺ 、Bi ³⁺ (各离子分别与锡共存)	不干扰
100	F ⁻ 、S ²⁻ (各离子分别与锡共存)	不干扰
同量	Cd ²⁺	有干扰
15	Cu ²⁺	不干扰
3	Pb ²⁺	不干扰

(2) 温度对峰高的影响:

从图5曲线可以看出,当温度高于40℃时有着明显的脱附现象。在20—35℃范围内平均温度系数为+0.4%/℃,35—40℃为-0.2%/℃,说明温度高对吸附不利,符合吸附波的一般规律。

(3) 瞬时电流-时间曲线:

从图6的电流-时间曲线得知其斜率

$$\beta = \frac{d \ln i}{d \ln t} = \frac{0.12}{0.1} > 1$$
,证明这种吸附波应属于吸附物能加速电极过程的吸附波^[6]。

(4) 循环伏安图:

从图7可以看出,无论TPAC的存在与否,电极反应都不是完全可逆的(TPAC本身在扫描电压范围内不产生峰电流),只是在有TPAC存在时,-0.56V处的还原峰比没有TPAC存在时要高得多。

(5) 表面活性物质对峰高的影响:

当加入动物胶含量为0.0002%时,S_n峰高降底了23%,当动物胶的含量为0.001%时,S_n峰高降低了38%,这说明低浓度的表面活性物质对S_n的吸附有明显的抑制作用。

综合上述试验结果,可以认为在本试验条件下,滴汞电极表面吸附着四苯砷阳离子,从而产生S_n-TPAC的吸附还原波。

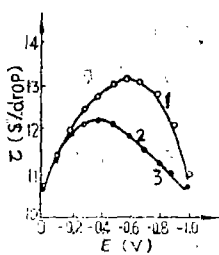


图4 毛细管电荷曲线
1—10% H₂SO₄ + 10ml饱和NaCl;
2—10% H₂SO₄ + 10ml饱和NaCl + 3mgTPAC;
3—10% H₂SO₄ + 10ml饱和NaCl + 3mgTPAC + 10μgSn

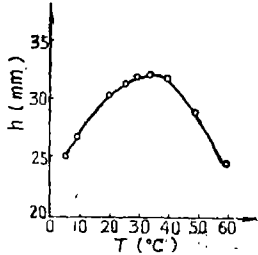


图5 温度对峰高的影响
(10% H₂SO₄ + 10ml饱和NaCl + 3mgTPAC + 10μgSn)

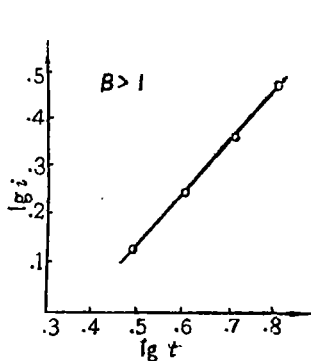
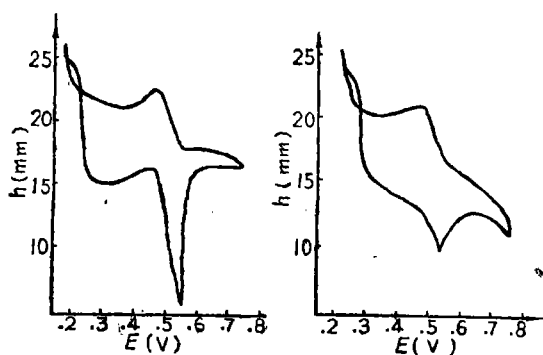


图6 瞬时电流-时间曲线



(a) (b)

图7 循环伏安图

(a)为10% H_2SO_4 + 饱和NaCl(Sn50 μg);

(b)为(a) + 3mg TPAC

四、分析方法

准确称取钨精矿样0.1500g于高铝坩埚中,加入3.5g Na_2O_2 ,混匀,置坩埚于马福炉中升温至750 $^{\circ}\text{C}$ (升温不宜过快),待炉温下降并稍冷后取出坩埚置室温中冷却。将坩埚移入250ml烧杯中,用沸水浸取熔块,同时加入26ml 1:1 H_2SO_4 及7ml浓HCl,用蒸馏水洗净并取出坩埚。浸取液加热浓缩至<100ml,冷却。溶液及沉淀一并移入100ml容量瓶中并定容(或进行干过滤)。准确吸取清液5ml于一25ml容量瓶中,加入所选定的底液同试验方法进行测定,用标准加入法计算Sn含量。对钨精矿样品的分析结果及回收率见表2、3。

表2 钨精矿样品分析结果

样品名称	标样Sn%	第一次称样Sn%	第二次称样Sn%	平均Sn%
钨精矿标样	0.160	0.160	0.160	0.160
1*钨精矿样		0.140	0.140	0.140
3*钨精矿样		0.135	0.135	0.135

表3 回收率试验

样品名称	1*钨精矿样		3*钨精矿样	
称样次数	1	2	1	2
加入Sn(μg)	50	50	50	50
测出Sn(μg)	51	49	50	51
回收率(%)	102	98	100	102

参 考 文 献

- [1] 冶金工业部北京矿冶研究院编, 矿石及有色金属分析法, 科学出版社, (1973), 385.—388
- [2] 岩石矿物分析编写小组编, 岩石矿物分析, 地质出版社, (1974), 777—778.
- [3] 王耀光、林文如等, 分析化学, 13, 3(1985), 213.
- [4] Kolthoff, I.M., Johnson, R.A., *Anal. Chem.*, 23(1951), 574.
- [5] 高小霞、姚修仁, 铂族元素的极谱催化波, 科学出版社, (1977), 111—112.
- [6] 薛子文、俞德先编, 极谱分析新技术及其应用, 冶金工业出版社, (1981), 80—82.

2.5 Order Differential Electroanalysis of Tin in Wolfram Ore with Dropping Mercury Electrode

Cen Chuanquan Zhuang Xirun

Abstract

The method of semidifferential electro-analysis is characterized by high sensitivity and high resolution. According to this, tetraphenyl arsonium chloride-sulfuric acid-sodium chloride are chosen in this paper as supporting electrolytes which enhance the sensitivity greatly in the determination of tin. The peak potential E_p is -0.56 V (vs. SCE). The height of the negative peak is proportional to the concentration of tin within the range from 1.2×10^{-8} to 4×10^{-6} g/ml. It is a satisfactory determination with 98—102% recovery. A study on the preproperties of this polarographic wave was carried out.