

岩石中痕量铅的催化极谱测定 —乙醇—碘化钾—钒(IV)—抗坏血酸—盐酸体系

冶金部中南冶金勘探地质研究所 俞德先

本文根据前人的经验研究了乙醇—碘化钾—钒(IV)—抗坏血酸中铅的极谱催化波特性⁽¹⁻⁷⁾,乙醇的存在,使底液的背景电流大大降低,而ppb级铅仍有明晰的波形。铅的检出限达0.0005微克/毫升(2.5×10^{-9} M),催化电流与铅浓度在0~2微克/毫升较宽的范围内成直线关系。本文试验了各种

外来离子的影响及其消除办法,采用微注射标准加入法消除离子强度的影响。拟定的岩石矿物半微量快速法已测定了数百个5~500 ppm的微量铅样品,结果良好。同时对纯试剂与水中ppb级的杂质铅亦进行了测定。

实验部分

仪器及试剂 SJP-1型示波极谱仪,双

电极一阳极为自制饱和甘汞电极,汞流速 m 值为 0.58 毫克秒^{-1} ,电压扫描速率 v 为 0.25 伏特秒^{-1} ,扫描周期为 7.3 秒 。

铅标准溶液:称取一定量金属铅 99.99% ,溶于 $(1:1)$ 硝酸后,配制成每毫升 100 微克 、 10 微克 与 1 微克 的标准溶液。

钒(IV)溶液:称取偏钒酸铵(NH_4VO_3) 5.85 克 于烧杯中,加 10% 硫酸 100 毫升 ,搅匀溶液,加入 2 克 抗坏血酸,温热,将溶液搅拌成透明、深蓝色,贮于小滴瓶中备用。

40% 碘化钾溶液,贮于小滴瓶中备用。
所用的水均为二次蒸馏水。

实验方法

取一定量铅标准液于 25 毫升 小烧杯中,低温蒸干,加入盐酸 $(1:2)$ 2滴使溶解,以滴定管加入 10 毫升 乙醇溶液,4滴碘化钾,4滴钒(IV)溶液,搅匀后于起始电位 -0.30 伏作铅的导数波。

结果与讨论

一、铅的极谱催化波

图1为本底液中铅的极谱催化波,常规波有底液“空白”,痕量铅波形不明晰,铅浓度与波右支有关。导数波铅的波形明晰,倍率为 0.006 时基线仍平坦,峰尖间的距离与铅浓度成正比,底液的空白已降至最低限。

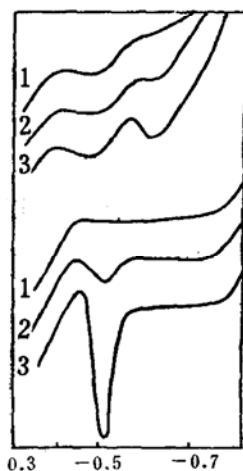


图1 铅的极谱催化波
(1) 0 (2) $0.005 \mu\text{g Pb(II)}$
(3) $0.03 \mu\text{g Pb(II)}$
的催化波,上为常规,
下为导数。

二、体系中各组分的影响

1. 乙醇浓度的影响:

实验表明,有一定乙醇存在,可抑制底液的背景电流。铅的催化电流将随乙醇量的增加稍有下降。经试验, $5\sim 7\%$ 的乙醇存在,既抑制了底液的背景电流,又保持铅有相当高的灵敏度使检出限达 0.0005 微克/毫升 。

2. 体系中其它组分的影响

体系中无碘化钾存在时不能获得灵敏的铅催化波,当其浓度增加至 0.8% 以上时,铅的催化电流趋于平坦;无钒(IV)时铅的峰电流仅为最大值之 $\frac{1}{15}$,当钒(IV)浓度增至 0.015 M 以上时,催化电流趋于平坦;抗坏血酸量的增加略使波高降低;盐酸浓度超过 0.08 M 时使波高明显降低。我们选用 6% 乙醇— 0.02 M 钒(IV)— 1% 碘化钾— 0.1% 抗坏血酸— 0.03 M 盐酸作为测铅的体系。试验表明,试剂的加入次序对铅的催化波形成与波高无影响。

三、铅的波高与浓度关系

在以上确定的体系中,铅的波高浓度曲线见图2。铅在 $0\sim 2 \text{ 微克/毫升}$ 较宽的范围与催化波呈良好的线关系,试验证实,在 10 毫升 底液(即乙醇— KI-V^{4+} —抗坏血酸等)中,用 50 微升 注射器加入相应量的铅标准液,

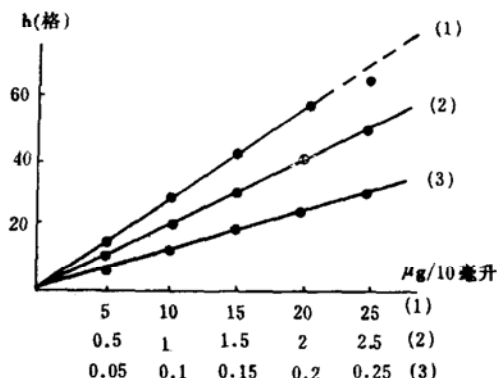


图2 Pb(II) 的校正曲线

$1.0\sim 25 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 倍率 0.4 ; $2.0\sim 2.5 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 倍率 0.6 ; $3.0\sim 0.25 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 倍率 0.01 。

亦得到同样波高与同样斜率的校正曲线。因此, 可用标准加入法定量。

四、干扰离子的影响及其消除

试验了 20 多种常见元素与某些稀有元素对铅的影响, 试验结果: 5000 倍的铁(Ⅲ), 2500 倍的钙(Ⅱ), 1000 倍的锌(Ⅱ), 250 倍的铋(Ⅲ), 1000 倍锰(Ⅱ), 250 倍铝(Ⅲ), 1000 倍铜(Ⅱ)(呈 $\text{Cu}_2\text{I}_2 \downarrow$), 50 倍砷(Ⅲ)与锑(Ⅲ), 50 倍铈(Ⅶ)、金(Ⅲ)与铬(Ⅲ), 100 倍钼(Ⅵ)与钨(Ⅵ), 10 倍钛(Ⅳ), 5000 倍的钾, 10000 倍的钠与铵, 30 毫克高氯酸与硝酸等不影响 0.2 微克铅的测定。

锡(Ⅱ、Ⅳ)、砷(Ⅲ)、硒(Ⅳ)等有干扰。铟(Ⅲ)在铅后面($\Delta E \sim 50$ 毫伏)产生一灵敏的极谱波。

含量不高时对铅无影响。经试验, 采用氢碘酸挥发锡、砷及硒等元素较之盐酸、氢溴酸效果更好。只要 4~5 滴氢碘酸蒸干 1~2 次即可消除 250 倍的上述干扰元素。某些阳离子的如钛(Ⅳ)、铝(Ⅲ)、铁(Ⅱ)等在较高量时会抑制铅波。钾、钠和铵离子浓度高时也将抑制铅波。这可能是由于离子强度

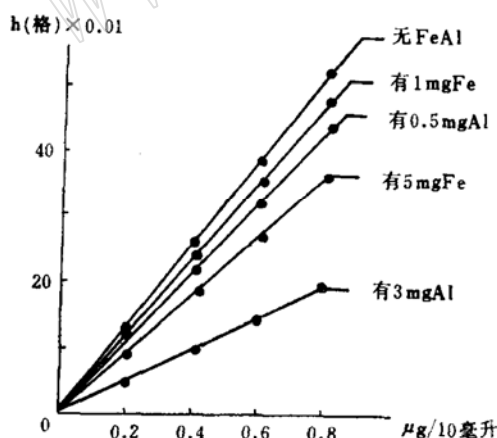


图 3 FeAl 存在时 $\text{Pb}(\text{II})$ 的校正曲线

对铅催化波的影响。实验表明, 离子强度一定, 铅的波高浓度间仍有良好的线性关系, 只是校正曲线的斜率不同(图3)。因此, 当测定含铁、铝等超过允许量的样品时, 采用

微注射标准加入法能得到准确的结果, 不需通过繁琐的分离。

五、催化波性质和机理讨论

从汞柱高度(m 值)对峰电流影响呈直线关系表明, 铅的电流并不完全受扩散控制。催化波与温度也呈直线关系。但在表 1 不同区间的温度系数 $\alpha \left(\frac{\Delta I_{mi}}{\Delta t} \right)$ 值看出, α 值较大, 表明电极过程有动力反应; 但 α 值又随温度增加而减小, 表明电极过程有吸附现象。

催化波的温度系数(α)值 表 1

温 度	4~15°	15~25°	25~35°	35~45°	45~50°
α 值%	3.90	3.51	2.80	2.10	1.80

表面活性物质对铅的催化波有明显的抑制作用和吸附性, 使波形明显降低。因此, 产生催化波的机理是: 首先在溶液中存在碘化铅络合物吸附于汞滴表面得到电子还原成零价铅, 初生态的铅迅速被反应层中的钒(Ⅳ)氧化成铅(Ⅱ), 产生在平行于电极反应的化学反应, 这样, 就得到了高灵敏度的催化波。

六、催化波的应用

半微量测定矿石中的微量铅

称取 10~20 毫克样品于洁净(用 1:1 盐酸煮洗)的小烧杯中(如系硅酸盐, 则在聚四氟乙烯坩埚中加 1 毫升氢氟酸), 加 3 毫升盐酸, 8 滴硝酸, 4 滴高氯酸, 加热样品分解, 高氯酸冒烟至干, 稍冷, 加 4 滴氢碘酸, 蒸干。在温热的烧杯中加入 1:2 盐酸 2 滴湿润干渣, 加入 10.00 毫升 6% 乙醇溶液, 4 滴碘化钾溶液, 与极少量(约 1 毫克)的固体抗坏血酸, 还原析出的碘至黄色褪去, 加 4 滴钒(Ⅳ)溶液, 摇匀后于起始电位 -0.35 伏作导数图。空白与样品同时处理。标准可根据样品中铅含量用 50 微升注射器加入铅标准液计算结果。

矿样分析结果

表 2

编 号	矿 种	本法结果 ppm	原结果ppm
GSD-2	岩 石	28.5 , 30	31
GSD-3	岩 石	41.5 , 45	41
GSD-6	岩 石	28 , 30	28
GSD-8	岩 石	24.5 , 25	21.5
Fe-03	铁 矿	5 , 4.5	
Y136	铅锌矿	1850 , 1880	1.9×10^3

参 考 文 献

- [1] I. R. Copeland, Anal. Chem. **45** (14), 1527 (1974)
- [2] G. Calderoni, Talanta **28**, 65 (1981)
- [3] 金巨广, 李凤云, 分析化学 **10**, 487 (1982)
- [4] 陈德真, 极谱分析会议文集, 161页 (1979)
- [5] 卢翼珍, 同上163页 (1979)
- [6] 魏显有, 理化检验, **17**(6), 16 (1981)
- [7] 俞德先、赵丕虹, 中南冶金地质研究所 (1982)

Determination of Lead at ppb Levers by a Catalytic Polarographic Method

Yu De-xian

In the presence of ethyl alcohol, there exists a sensitive polarographic catalytic wave of the complex formed by Pb-KI-V(IV)-ascorbic acid. The wave is available for the determination of lead within the range of $1-2 \mu\text{g/ml}$. The detection limit of lead is $0.0005 \mu\text{g/ml}$, the wave peak appears at -0.30v in 0.03M hydrochloric acid medium.