

微分脉冲阳极溶出伏安法测定岩石和土壤中痕量铟

沈 观 略

(江苏省地矿局中心实验室)

应用方波极谱, 催化波测定矿石中微量铟已有报导⁽¹⁾⁽²⁾, 但仅限以测定0.Xppm以上样品中铟, 而对岩石、土壤中测定0.0Xppm铟尚不多见。虽然用阳极溶出伏安法测定铟有一些文献报导, 但却只能用于某些基体较为简单的样品如锌、铝及其

合金⁽³⁾⁽⁴⁾水质⁽⁵⁾中铟的测定。

本文应用微分脉冲阳极溶出技术, 在1.65N. KBr—0.05N-HCl—0.02%NH₂OH.HCl介质中, 应用悬汞电极富集2分钟后, Cd²⁺, In³⁺, Pb²⁺的溶出峰分别为-0.64, -0.52, 及0.41伏(Vs Ag/AgCl电

极)。铟的检测下限为0.4ppb。

在10%氢溴酸介质中、应用聚三氟氯乙烯—磷酸三丁酯(简称Kel-F—TBP)萃取色层分离⁽⁶⁾并用1.2N盐酸介质中解脱铟,然后按上述条件测定。本法可用以测定水系沉积物、土壤和岩石中10ppb以上铟。

实验部分

仪器: PAR370—8型电化学系统仪器, 美国PAR公司, 配用M303电极, 悬汞电极为工作电极, Ag/AgCl电极为参比电极, 三电极系统。

试剂: 铟标准溶液 称取0.1000克金属铟于烧杯中, 用水润湿, 加20毫升浓盐酸, 加热溶解, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液含In100 μ g/ml, 并逐级稀释成含In0.1 μ g/ml。

色层柱制备

称取20克Kel-F(80—100目)于烧杯中, 加约30毫升乙醚—TBP混合液(18:12)搅匀, 在沸水浴上加热至乙醚除去。用热水浸泡, 然后分次将固定相装入注满水的直径6mm玻璃交换管中, 直至固定

相的高度为 6 ± 0.5 cm。用1.2N盐酸洗去可能存在的铁, 铟等。用水洗去盐酸, 最后用10%氢溴酸平衡。

试验方法

在含有一定量铟的溶液中加入5ml 3.3N-KBr, 0.5ml 1M-HCl及1ml 2%盐酸羟胺溶液, 用水稀至10ml, 摇匀。将全部溶液倾入电解池中, 通氮气除氧2分钟, 在0.8伏电位下搅拌富集2分钟, 停止搅拌静置30s后, 进行微分脉冲阳极溶出扫描。

PAR370极谱仪参数为: 扫描速率2mv/s, 脉冲周期1s, 脉冲幅度25mv, 悬汞大小选择大滴。

实验结果

一、支持电解质选择

试验了盐酸, 盐酸—氯化钾, 溴化钾—盐酸等各种介质中铟的阳极溶出峰特性。实验表明, 在盐酸或盐酸—氯化钾介质中, 镉和铟溶出峰相差甚近, 互相干扰, 而在含有盐酸的较浓溴化钾介质中, 镉、铟、铅三波分开良好, 峰电位相差在100

表 1. 溴化钾浓度对镉、铟、铅溶出峰影响

Table 1. Effect of concentration of KBr on stripping peak of Cd, In, Pb

支持电解质	阳极溶出峰电位 Vs Ag/AgCl 电极		
	Cd ²⁺	In ³⁺	Pb ²⁺
0.3NHCl	-0.52	-0.45	-0.33
0.165N-KBr—0.05NHCl	-0.52	-0.45	-0.35
0.33N-KBr—0.05NHCl	-0.56	-0.46	-0.36
0.82N-KBr—0.05NHCl	-0.60	-0.49	-0.38
1.65N-KBr—0.05NHCl	-0.64	-0.52	-0.41

mv以上, 有利于痕量铟测定。

二、支持电解质组成影响

为了溶解和还原可能存在的铁, 溶液引入盐酸和盐酸羟胺(或抗坏血酸), 当溴化钾浓度为1.65N时, 试验盐酸和盐酸羟胺用量对铟溶出峰影响, 实验表明, 盐酸浓度在0.02—1.2N之间, 盐酸羟胺浓度在0.01—0.06%之间, 均对峰高影响不大。本试验采用1.65N-KBr—0.05N-HCl—0.02%盐酸羟胺为支持电解质。

三、富集电位对铟溶出峰影响

在上述含10ppb铟的支持电解质中, 保持富集时间为2分钟, 观察富集电位对溶出电流的影响,

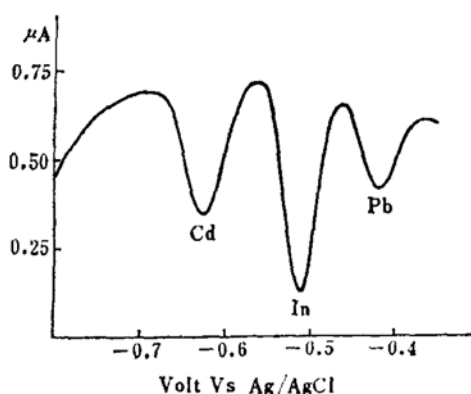
得到的结果是当富集电位大于-1.10V时, 试剂中某些成份(如Zn²⁺)富集于电极上, 形成互化物, 使铟不易从汞滴上溶解出来, 故铟的溶出电流降低, 当富集电位小于-1.0V时, 可避免锌的干扰。

四、峰高与浓度关系

在10ml溶液中, 0—0.15 μ g铟在-0.80V经电解2分钟后, 测其溶出峰, 铟的浓度在1—15ppb具有良好的线性关系, 铟的检出限可达0.4ppb。

五、干扰元素试验

测定0.1 μ g铟, 允许存在10mg铁, 10 μ g铅, 50 μ g铬, 3 μ g镉和铜。硒加入后使铟的溶出峰分裂成两个波, 同时在0.28V出现一个灵敏波峰。铈的



镉、铟和铅微分脉冲溶出伏安图

Graph of differential pulse stripping voltammetry of cadmium, indium and lead

扫描速度 2mVs^{-1} , 脉冲放大 25mV , 预电解周期 2min , 在 $1.65\text{N-KBr}-0.05\text{N-HCl}$ 溶液中 -0.8V 作图。

$\text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ 各 10ppb

溶出峰基本与铅峰重叠, 加入 $0.5\mu\text{g}$ 铈对 $0.1\mu\text{g}$ 铟的溶出峰略为升高。

六、用色层萃取回收铟试验

取 $0.1\mu\text{g}$ 铟, 分别制成 $4, 6, 8$ 和 10% 氢溴酸溶液, 然后以每分钟 $1-1.5\text{ml}$ 速度通过聚三氟乙烯-磷酸三丁酯色层柱, 再分别用 10ml 各种浓度氢溴酸洗柱, 继之用 $20\text{ml } 1.2\text{N-HCl}$ 淋洗铟, 经加少量硝酸, 过氯酸破坏残留有机物后, 按上述条件测定铟, 从试验看出, 上柱时氢溴酸浓度在 $4-10\%$ 之

间, 铟的平均回收率在 95% 左右, 必须强调指出, 用 20% 洗柱只能洗脱 $30-50\%$ 铟, 故用稀盐酸洗脱铟为好。

七、分析手续

称取 $0.3-0.5\text{g}$ 样品于瓷坩埚中, 在 450°C 灼烧 1 小时, 取出, 刷入聚四氟氯乙烯坩埚中, 加 $0.5-20\text{ml}$ 氢氟酸和 10 滴过氯酸, 于电热板上蒸发至白烟冒尽, 用水吹洗坩埚壁, 加入约 5ml 盐酸和 2ml 硝酸, 盖上坩埚盖, 待剧烈反应停止后, 去盖, 蒸发至干, 加入 2ml 氢溴酸, 蒸发至近干, 稍冷, 用 $15\text{ml } 10\%$ 氢溴酸提取残渣, 加热到溶液至清, 取下冷却, 通过少量棉花过滤于色层柱上, 等柱上溶液流干后, 用 $15-20\text{ml } 10\%$ 氢溴酸洗涤漏斗及烧杯。并观察色层柱上无明显铁的颜色。用 $20\text{ml } 1.2\text{N}$ 盐酸洗脱铟, 加入 4 滴过氯酸并蒸发溶液体积至 1ml 左右, 加入 2ml 硝酸, 蒸发至白烟冒尽, 冷却, 加入 4 滴浓盐酸, 用水吹洗杯壁蒸发至干。加入 $1\text{ml } 1\text{N}$ 盐酸, $1\text{ml } 2\%$ 盐酸羟胺及 $5\text{ml } 3.3\text{N}$ 溴化钾, 在电热板上加热至三价铁颜色退去, 冷却, 移入 10ml 比色管中, 用水稀至刻度, 摇匀。将全部溶液倾入电解杯中, 通氮气 2 分钟后, 并在氮气保护下和电磁搅拌下电解 2 分钟, 静止 30 秒后, 记录微分脉冲阳极溶出曲线, 以标准曲线法或标准添加法计算结果。

Differential Pulse Voltammetric Determination of Trace Indium in Rocks and Soils

Shen Guan-lue

A differential pulse anodic stripping peak of indium appeared at -0.52V (Vs Ag/AgCl) in a solution of $1.65\text{N KBr}-0.05\text{N HCl}-0.02\% \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Under this condition, In can be determined within the range $0.0004-0.02\mu\text{gml}^{-1}$. The detection limit was 0.04ppb . The presence of 30 -fold excess of Cd and 100 -fold excess of Pb only causes negligible interference. The interference caused by other ions is prevented by the preliminary chromatographic separation.