文章编号：1003－7837(2000)02－0149－04

示波极谱法测定铅锌矿中的砷

杨改霞，唐维学

（广州有色金属研究院精细化工中心，广东 广州 510651）

摘 要：在含有0.42 mol/L盐酸、5.84×10^{-4} mol/L钼酸铵、3.60×10^{-4} mol/L酒石酸锑钾、3.45×10^{-3} mol/L抗坏血酸和10%丙酮的底液中加入As(Ⅴ)，形成砷锑钼三元杂多酸，在单扫描示波极谱仪上产生一灵敏的络合吸附波，峰电位 $E_p=-0.37$V(vs SCE)，当As(Ⅴ)浓度在 $5.34\times10^{-8}\sim1.07\times10^{-5}$ mol/L范围时，峰电流与As(Ⅴ)浓度呈线性关系，检出限为 2.19×10^{-8} mol/L. 用于测定铅锌矿中的砷，不需分离，可直接测定，测定结果与标样值吻合. 加料回收率为93%～110%.

关键词：砷；钼酸盐(P)＋锑酸盐(P)＋砷酸盐(P)＋杂多酸；示波极谱

中图分类号：O657.14 **文献标识码**：A

目前，实验室测定砷的方法多为砷钼蓝光度法，但该法灵敏度低，干扰大，并且需要萃取分离. 杂多酸在光度法分析中的应用较多，但在极谱分析中的应用不多. 本文研究了砷锑钼三元杂多酸的极谱性能并将其用于测定铅锌矿中的砷，分析结果与标样结果相一致.

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

JP-2型示波极谱仪；三电极系统.

As(Ⅴ)标准溶液：称取三氧化二砷(光谱纯)1.3203 g溶于8 mL 5 mol/L氢氧化钠水溶液中，加入5 mL 30%过氧化氢，水浴中加热蒸发至干，再加少量水并稍加热使盐类溶解，用硫酸(1＋1)中和至微酸性，转移至1 000 mL容量瓶中，加水稀释至刻度. 此溶液含As(Ⅴ)1 g/L.

盐酸溶液1.75 mol/L；钼酸铵溶液 7.3×10^{-3} mol/L；酒石酸锑钾溶液 9.0×10^{-3} mol/L；抗坏血酸溶液 5.75×10^{-2} mol/L；丙酮(A.R).

1.2 试验方法

准确移取一定量As(Ⅴ)标准溶液于25 mL比色管中，依次加入盐酸6 mL、酒石酸锑钾溶液1 mL、钼酸铵溶液2 mL、抗坏血酸溶液1.5 mL、丙酮2.5 mL、加水稀释至刻度，混匀后，转

收稿日期：1999—09—06

作者简介：杨改霞（1968－），女，河南汤阴人，工程师，硕士.

万方数据

入小烧杯中，放置 10～15 min. 在 JP-2 型示波极谱仪上，于起始电位－0.30 V 处进行阴极化扫描，在 E_p＝－0.37 V 处有一灵敏的导数极谱波. 波形见图 1.

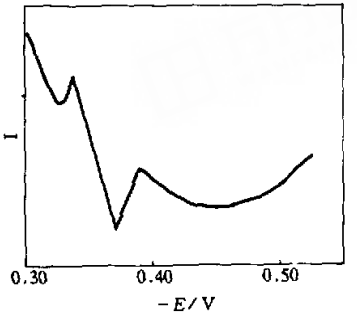

图 1 砷的一次导数波波形

Fig. 1 The primary derivative polarogram waveform of As(V)

2 结果与讨论

2.1 条件试验

移取一定量 As(Ⅴ)标准溶液，采用单因素变换法，研究了各组分用量对峰高的影响.

2.1.1 盐酸用量对峰高的影响

试验发现，盐酸用量对峰电位、峰高及极谱波波形都有影响. 随着盐酸用量增大，峰电位正移. 根据波形、波高随盐酸用量变化的情况，本试验选择盐酸最佳用量为 3.5×10^{-3} mol.

2.1.2 钼酸铵用量对峰高的影响

无钼酸铵存在时，溶液不显蓝色且无 As(Ⅴ)波产生. 随钼酸铵用量增多，峰电流逐渐增大，但钼酸铵用量太大时，As(Ⅴ)波被钼波掩盖. 试验选取钼酸铵最佳用量为 1.46×10^{-5} mol.

2.1.3 酒石酸锑钾用量对峰高的影响

无 Sb(Ⅲ)存在时有 As(Ⅴ)波产生，但灵敏度很低. Sb(Ⅲ)浓度大于 7.2×10^{-4} mol/L 时，溶液出现混浊，表明 Sb(Ⅲ)水解. 试验选取酒石酸锑钾最佳用量为 9.0×10^{-6} mol.

2.1.4 丙酮用量对峰高的影响

不加丙酮时有 As(Ⅴ)波产生，但灵敏度低. 加入丙酮，增强了砷锑钼杂多酸在电极表面的吸附性，使 As(Ⅴ)波灵敏度提高. 试验表明丙酮最佳用量为 2.5 mL.

2.1.5 抗坏血酸用量对峰高的影响

在上述底液条件下，用抗坏血酸作还原剂，使杂多酸中钼(Ⅵ)部分还原为钼(Ⅴ)[1]，形成杂多蓝从而产生 As(Ⅴ)波. 试验发现，不加抗坏血酸时不产生 As(Ⅴ)波；抗坏血酸用量在 2.88×10^{-5}～1.15×10^{-4} mol 之间变化时，波高无明显变化. 试验选取抗坏血酸最佳用量为 8.63×10^{-5} mol，此时波稳定性最好.

2.2 线性范围

在上述选定的条件下，当 As(Ⅴ)浓度在 5.34×10^{-8}～1.07×10^{-5} mol/L 范围时，峰高与 As(Ⅴ)浓度呈良好的线性关系. 一次导数波的线性回归方程为 y＝2.63＋11.606x，相关系数为 0.9996. 检出限为 2.19×10^{-8} mol/L.

2.3 共存离子的影响

在选定的试验条件下，共考察了二十多种离子对 As(Ⅴ)波影响的情况. 对 25 mL 底液中含 1.0 μgAs(Ⅴ)而言，大量的 Zn^{2+}，Mn^{2+}，Ca^{2+}，SO_4^{2-}，Cl^- 对波不产生干扰. 其它共存离子的允许量为：5000 倍(质量比，下同)的 Mg^{2+}；2000 倍的 Bi^{3+}；1000 倍的 Ni^{2+}，Cu^{2+}，Co^{2+}，Cd^{2+}，Tl^{3+}，Cr^{3+}，Al^{3+}，Ce^{4+}，Ga^{3+}，Te^{4+}，F^-；600 倍的 Fe^{2+}；500 倍的 Pb^{2+}，Fe^{3+}；250 倍的 In^{3+}；50 倍的 Cr^{6+}，Sn^{2+}. PO_4^{3-} 和 SiO_2 的存在使波高增加，采用标准加入法测砷可消除其干扰.

万方数据

3　反应机理探讨

在含 0.42 mol/L 盐酸、3.45×10^{-3} mol/L 抗坏血酸、10%丙酮的底液中，当 Sb(Ⅲ)和 Mo(Ⅵ)存在时的极谱波见图 2 中的虚线，前 a 波较大；在上述条件下加入 As(Ⅴ)，a 波与 b 波之间出现 c 波，c 波波高与 As(Ⅴ)浓度成正比关系；若底液只加入 As(Ⅴ)和 Sb(Ⅲ)，则无 As(Ⅴ)波出现，前 a 波很小；若底液中只加入 As(Ⅴ)和 Mo(Ⅵ)，在 c 波位置有波产生，但灵敏度很低. 由此可见，c 波为砷锑钼三元络合物产生的极谱波.

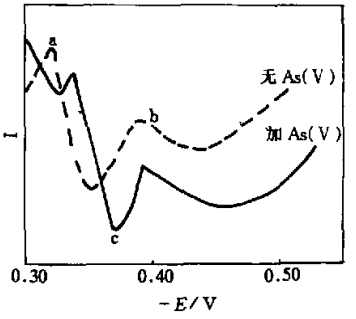

图 2　As(Ⅴ)的极谱波

Fig. 2　The polarogram waveform of As(V)

在酸性条件下，砷锑钼杂多酸中的 Mo(Ⅵ)被抗坏血酸还原为 Mo(Ⅴ)，形成砷锑钼杂多酸，杂多酸吸附于电极表面上，其中的 Mo(Ⅵ)在电极上发生还原反应，产生灵敏的络合吸附波.

4　样品的测定及方法评价

4.1　铅锌矿标样中砷含量的测定

分别称取一定量铅锌矿标样于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 浓硝酸，加热至试样完全溶解，然后，加入浓硫酸(1+1)10 mL，加热至冒 SO_3 白烟 2 min. 取下冷却后，加水溶解，并转移至 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度. 测定时取上层清液，采用标准加入法测得标样中的砷含量. 结果见表 1. 由表 1 可知，用本法分析铅锌矿标样，分析结果与标样结果相吻合.

表　1　铅锌矿中砷含量分析结果比较

Table 1　Comparison of analytical results of As content in lead-zinc ore

标样号	标样值 w_{As}/%	本法测定结果 w_{As}/%	平均值 w_{As}/%	标准偏差/%
1	0.110	0.110, 0.108, 0.113	0.110	0.0025
2	0.080	0.077, 0.083, 0.080	0.080	0.0030
3	0.050	0.052, 0.049, 0.048	0.050	0.0021
4	0.130	0.132, 0.127, 0.128	0.129	0.0020

4.2　加料回收试验

按标准加入法加入不同量的砷(Ⅴ)标准溶液，回收试验结果列于表 2. 由表 2 可知，加料回收率在 93%～110%之间.

万方数据

表 2 加料回收试验分析结果

Table 2 Results of recovery test of added material

样品质量/g	砷含量/μg	砷加入量/μg	砷回收量/μg	回收率/%	样品质量/g	砷含量/μg	砷加入量/μg	砷回收量/μg	回收率/%
0.1000	110	25	136	104	0.3000	150	50	205	110
0.1000		50	162	102	0.3000		75	228	104
0.1000		75	183	97	0.3000		100	247	97
0.1000		100	205	95	0.3000		150	290	93

5 结 论

本法采用含 0.42 mol/L 盐酸、5.84×10^{-4} mol/L 钼酸铵、3.60×10^{-4} mol/L 酒石酸锑钾、3.45×10^{-3} mol/L 抗坏血酸和 10%丙酮的底液，用示波极谱法测定铅锌矿中的砷，分析结果与标样值相吻合，加料回收率在 93%～110%之间. 本法测定结果准确，可靠.

参考文献：

[1] 罗川南，杨勇，杜金麟. Mo-SCN-CV 显色体系测定钼的研究与应用[J]. 分析科学学报，1995，11(2)：53.

Determination of arsenic in lead-zinc ore by oscillometric polarogram

YANG Gai-xia, TANG Wei-xue

(Research Center of Fine Chemicals under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In a ground solution containing 0.42 mol/L hydrochloric acid, 5.84×10^{-4} mol/L ammonium molybdenate, 3.6×10^{-4} mol/L antimony potassium tartrate, 3.45×10^{-3} mol/L vitamin C and 10% acetone, As(Ⅴ) has been determined by forming arsenic — antimony — molybdenum heteropoly acid (blue), which gives a well defined wave on a single-scanning oscillometric polarograph. Under the optimum conditions, the potential of peak E_p is −0.37 V(vs. SCE), the linear range of As(Ⅴ) is from 5.34×10^{-8} mol/L to 1.07×10^{-5} mol/L and the detection limit is 2.19×10^{-8} mol/L. The procedure has been successfully applied to the direct determination of arsenic in lead-zinc ore.

Key words: arsenic; arsenic — antimony — molybdenum heteropoly acid (blue); oscillometric polarogram

万方数据