

文章编号: 0254-5357(2000)02-0106-03

计时电位溶出法同时测定铈样品中铜和铋

余新玄, 余耀东

(贵港进出口商品检验局, 广西 贵港 537100)

摘要: 探讨了以预镀汞膜玻碳电极为工作电极, 同时测定铈类金属及其氧化物和硫化物中铜、铋的计时电位溶出法的适宜条件; 试验了酸介质和常见元素对测定的影响; 选择了仪器的最佳工作条件。结果表明, 在 0.1 mol/L HCl-0.01 mol/L 抗坏血酸底液中, 相对饱和氯化钾甘汞电极, 铜与铋的溶出峰电位分别为 -0.20 V 和 -0.10 V, 分辨效果较好。在测定条件下, 铜和铋的线性范围分别为 0~300 $\mu\text{g/L}$ 和 0~80 $\mu\text{g/L}$, 检出限分别为 7 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 。用该法测定出口铈中铜和铋, 结果与 AAS 及 ICP-AES 法测定值吻合, 三次重复测定的 RSD 在 1.2%~4.1%。

关键词: 计时电位溶出法; 铈; 铜; 铋

中图分类号: O657.1; O614.121; O614.532

文献标识码: A

铈类金属及其氧化物和硫化物中的铜、铋等微量元素含量是反映其品质标号的重要指标, 在贸易及使用中常需测定具体数值, 它们在铈及其氧化物和硫化物中的含量(质量分数, $w/10^{-2}$)一般 <0.1 , 文献^[1,2]多采用原子吸收和光度法测定。本文利用电位溶出法同时测定两元素。由于两元素溶出电位接近^[3], 互相干扰, 而且在铈中含量相差较大, 因此重点试验了使铜、铋溶出峰有效分离的底液条件, 仪器参数设置, 铜、铋浓度影响和其它元素如 Pb、Cd 的干扰等。试验表明, 在 0.1 mol/L HCl-0.01 mol/L 抗坏血酸底液中, 铜、铋溶出峰最好, 铋的灵敏度也比单纯盐酸底液有所提高, 实验采用计时电位溶出, 附加适当恒电流, 能很好解决铜、铋浓度相差较大时的情况, 选择 -0.6 V 的富集电位, 100 倍的 Pb、Cd 不干扰测定, 铈类金属中其它常见微量元素 As、Fe、Se 等由于在汞膜玻碳电极上不电解富集, 不干扰测定。测定的出口铈样品与 AAS 和 ICP-AES 测定值对比, 结果良好。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

MP-2 型溶出分析仪(山东电讯七厂), 三电极系统, 玻碳电极为工作电极, 饱和氯化钾甘汞电极为参比电极。

铜标准溶液: 称取 1.000 0 g 纯铜粉 ($w_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$) 于烧杯中, 用 HNO_3 溶解, 蒸至近干, 加 100 mL 水, 加热使盐类完全溶解, 移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容, 配制成 1 g/L Cu 溶液。铜工作溶液由铜标准溶液逐级稀释配制。

铋标准溶液: 称取 1.000 0 g 纯铋粉 ($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$) 于烧杯中, 用 HNO_3 溶解, 蒸至近干, 加 100 mL 水, 加热使盐类完全溶解, 移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容, 配制成 1 g/L Bi 溶液。铋工作溶液由铋标准溶液逐级稀释配制。

底液: 0.1 mol/L HCl 溶液 + 0.01 mol/L 抗坏血酸溶液。

1.2 测定步骤

用沾有 $\varphi=50\%$ 的乙醇溶液的滤纸轻擦电极玻碳头后, 预镀汞膜 4~5 次, 备用。但应确保电极溶出电位在 0 V 左右有良好响应。

取 40 mL 底液于 50 mL 烧杯中, 以微量加样器加入适量铜、铋工作溶液, 混匀。置上限电位 -0.50 V, 下限电位 0.000 V, 富集电位 -0.60 V, 恒电流为 10 μA , 以计时电位溶出法测定铜和铋。

存取系列浓度铜、铋溶出峰高, 对标准系列峰高进行线性回归计算, 绘出标准曲线。

样品经除铈处理后, 加入适量 HCl 及抗坏血酸, 定容, 其浓度分别为 0.1 mol/L 及 0.01 mol/L, 直接上机测定。可用标准加入法或根据标准曲线确

收稿日期: 1999-07-28; 修订日期: 1999-10-08

作者简介: 余新玄(1968-), 男, 广西浦北人, 工程师, 1995年毕业于中山大学化学系分析化学专业, 获硕士学位。

定含量。

2 结果与讨论

2.1 溶出曲线

铜和铋在 0.1 mol/L HCl-0.01 mol/L 抗坏血酸底液条件下溶出曲线见图 1。

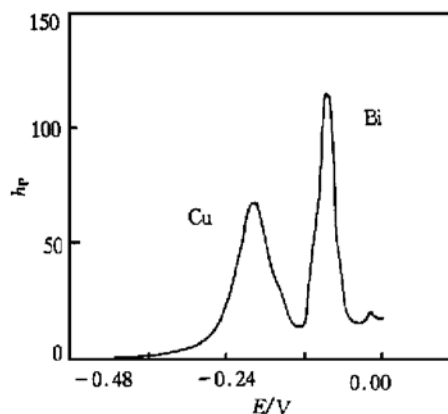


图1 计时电位 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 溶出曲线

Fig. 1 PSA curve of Cu^{2+} and Bi^{3+}

$\rho(\text{Cu}^{2+}) = 80 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Bi}^{3+}) = 40 \mu\text{g/L}$

2.2 底液选择

分别试验了 H_2SO_4 、 HAc 和 HCl 底液, 结果在 HCl 底液中铜和铋溶出峰灵敏度最高, 分辨效果最好。但 HCl 浓度不能太高, 保持在 0.1 mol/L 左右比较合适, 酸度影响曲线见图 2。在底液中加入适量抗坏血酸可使铋溶出峰明显增高, 但对铜溶出峰没有明显影响(参见图 3)。

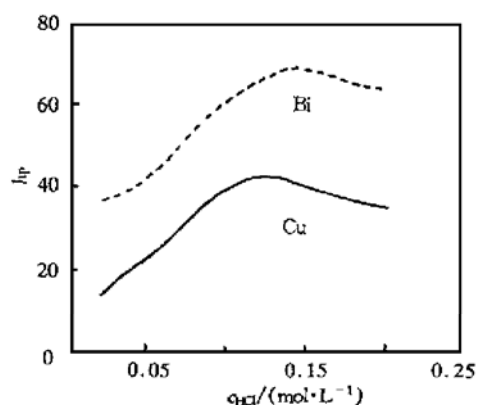


图2 酸度对 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 溶出峰高的影响

Fig. 2 The effect of acidity on PSA peak height of Cu^{2+} and Bi^{3+}

$\rho(\text{Cu}^{2+}) = 80 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Bi}^{3+}) = 40 \mu\text{g/L}$

2.3 铜和铋浓度相互影响试验

试验表明, 由于电极对铜的响应灵敏度比铋差, 当溶液中铜与铋的浓度比为 20:1 时, 仍然能够同时

测定(参见图 4)。锑制品中铜含量一般比铋含量高, 可直接测定。

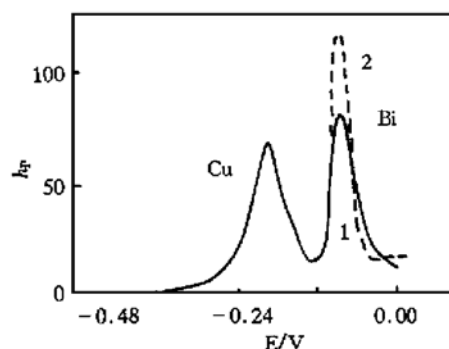


图3 抗坏血酸对 Bi^{3+} 溶出峰的影响

Fig. 3 The effect of ascorbic acid on PSA peak of Bi^{3+}

1—未加抗坏血酸(without ascorbic acid);

2—加抗坏血酸(with ascorbic acid)

$\rho(\text{Cu}^{2+}) = 80 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Bi}^{3+}) = 40 \mu\text{g/L}$

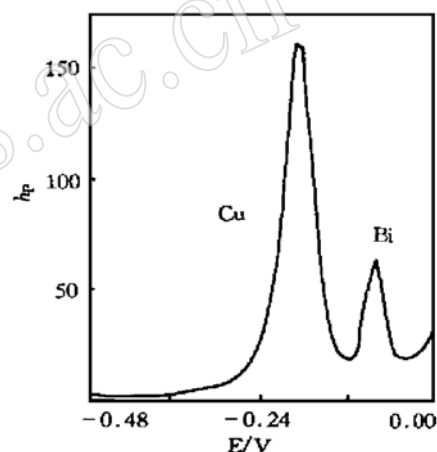


图4 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 浓度对测定的影响

Fig. 4 The effect of concentration of Cu^{2+} and Bi^{3+} on determination

$\rho(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Bi}^{3+}) = 5 \mu\text{g/L}$

2.4 共存离子的影响

锑及其氧化物和硫化物中常见元素主要有铅、铁、铜、砷、硒等, 在汞膜玻碳电极上, Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 都是溶出电位较正的元素, 电解富集电位可设置在 -0.6 V 以上, 因此溶出电位较负的元素如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等 100 倍于 Cu^{2+} 量不干扰测定, Fe^{3+} 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 对电极没响应, 150 倍于 Cu^{2+} 量存在也不干扰测定。 Sb^{3+} 对测定有较大影响, 可加 HBr 挥发除去。试验表明, 样品经 3~4 次加 HBr 和 HCl 混合酸, 低温加热挥发除锑^[2]后, 溶液中锑含量极微, 约在 0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下, 不影响测定。

2.5 线性范围和灵敏度

分别取不同量的 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} , 按试验步骤测定溶出峰高, 结果表明, Cu^{2+} 在 0~300 $\mu\text{g/L}$, Bi^{3+} 在 0~80 $\mu\text{g/L}$ 内有良好的线性关系, 其线性回归方程相关系数 r 分别为 0.999 7 和 0.998 5。在给定条件下, 对空白测定 20 次的 3 倍标准偏差除以斜率是 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 的检出限, 分别为 7 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 样品分析

准确称取 0.5~1.0 g 锑样品于 200 mL 烧杯中, 加入适量 HCl 和 HNO_3 溶解, 低温加热蒸干, 加 1 mL HCl 和 3 mL HBr 低温蒸干除锑, 重复加 HBr 3 次蒸干, 直至除尽锑, 定容 50 mL 或 100 mL, 即可上机测试。根据标准系列工作曲线或用标准加入法确定样品中铜、铋含量。分别测试 3 个锑样, 与其它单位 ICP-AES 及 AAS 法测试结果对比列于表 1。本法 3 次重复测定的 RSD 在 1.2%~4.1%。

本文主要探讨以计时电位溶出法同时测定锑及其合金和化合物中的铜和铋。试验证明, 只要在试验前严格用 50% 乙醇溶液轻轻擦拭电极玻碳头, 每次测试后加 +0.05 V 电位清洗电极 10 s, 除去电极

“记忆”, 可保证结果的重现性。本法简便、快速、直观、无污染, 稳定性和重现性较好, 灵敏度高, 可以推广应用。

表 1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of Cu and Bi in samples
($w_B/10^{-6}$)

Sample, No.	Cu			Bi		
	this method	AAS method	ICP-AES method	this method	AAS method	ICP-AES method
J99057	38	36	34	4	6	5
J99059	124	130	127	5	6	5
J99067	53	58	55	12	11	10

3 参考文献

- [1] GB 4103.8-83, 铅基合金化学分析方法, 硫脲光度法测定铋量[S].
- [2] GB 3253.5-82, 锑化学分析方法, 原子吸收分光光度法测定铅铁铜[S].
- [3] 董子珍, 韩津生. 电位溶出分析[M]. 天津: 南开大学出版社, 1992. 163~164.

Simultaneous Determination of Micro-amounts of Copper and Bismuth in Antimony Samples by Potentiometric Stripping Analysis

YU Xin-xuan, YU Yao-dong

(Guigang Import & Export Commodity Inspection Bureau, Guigang 537100, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of micro-amounts of copper and bismuth in antimony samples by potentiometric stripping analysis using glass electrode pre-coated with mercury film as a working electrode was reported in this paper. The effects of different acid mediums and common elements on the determinations were investigated. The operating conditions of the instrument were optimized. The results show that in the medium of 0.1 mol/L of HCl-0.01 mol/L of ascorbic acid the stripping voltages for Cu and Bi are -0.2 V and -0.1 V (*vs.* saturated calomel electrode) respectively and with better resolution. Under the given conditions the detection limits are 7 $\mu\text{g/L}$ and 2 $\mu\text{g/L}$ with linear ranges of 0~300 $\mu\text{g/L}$ and 0~80 $\mu\text{g/L}$ for Cu and Bi respectively. The method has been applied to the determination of Cu and Bi in exported antimony samples. The results are in agreement with those provided by AAS and ICP-AES with precision of 1.2%~4.1% RSD.

Key words: potentiometric stripping analysis; antimony sample; copper; bismuth