

543644

35125

47372

19

地质实验

9 辑

35125
47372

地质出版社

成都科学技术学院图书馆
基本馆藏

北風集

9

...

...

地 质 实 验

第 九 辑

地质实验编写组 编

地 质 出 版 社

地 质 实 验
第 九 辑
地质实验编写组 编
(限国内发行)

*

国家地质总局书刊编辑室编辑
地 质 出 版 社 出 版
地 质 印 刷 厂 印 刷
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

· 1979年6月北京第一版·1979年6月北京第一次印刷
印数 1—6,190 册·定价 0.60 元
统一书号: 15038·新 430

目 录

岩 矿 分 析

- 矿石中微量砷快速极谱测定……………湖南省地质局实验室 谭政之 (1)
- 阳极溶出伏安法测定痕量金属的应用 (环境地质地下水中镉、锌、铜和铅的测定)
……………湖北省地质局实验室 许继延 (7)
- 螯合型树脂交换浓集、原子吸收分光光度法测定水中 ppb 级铅、锌、铜、镉、锰
……………湖北省地质局实验室 江宝林 (16)
- 用二苯基硫脲富集痕量铈和铈……………广东省地质局第九实验室 刘人青 (24)
- 碘化物比色法测定矿石中铈的方法的改进……………湖南省地质局实验室 冯家积 (30)
- 氯化亚锡亚甲蓝半氧化二苯胺磷酸铵重铬酸钾法测定铁
……………四川省地质局实验室 熊功乡 曾雅成 (33)
- 有氟存在时铝的 EDTA 容量法测定……………广东省地质局实验室 赵明良 高国华 (37)
中 山 大 学 刘 健
- 矿石中微量钴的催化比色法……………河北省地质局实验室 王庆官 林翠芝 (41)
- 矿石中高镁低钙的连续络合测定……………广东省地质局 706 地质队实验室 邓孔怀 (44)
- 岩石、土壤、植物灰中微量钼、钒的催化极谱连续测定
……………成都地质学院中心实验室 祝宇清 陈永良 刘雨昕 (48)
- 用激光调谐摄谱仪……………内蒙古地质局实验室 刘名海 (50)
- 便携式放射性同位素 X 射线荧光仪的分析技术……………成都地质学院核子地球物理研究室 (52)
- 钒钛磁铁矿物相分析方法的研究
——旨在代替人工重砂研究钒钛磁铁矿的物质组分
……………四川省地质局攀枝花地质综合研究队分析室 (61)

岩 矿 鉴 定

- 沸石的野外快速鉴定法……………江苏省地质局实验室 (68)
- 关于细碧岩—石英角斑岩鉴定……………西安地质矿产研究所一室岩矿组 (69)
- 花岗岩类岩石主要造岩矿物计算方法……………四川省地质局实验室 李树森 (79)
- 砂金风选分离法……………黑龙江省地质局实验室 李贺臣 (85)
- 显微光度计上的测量控光观察镜……………湖北省地质局实验室 周观庸 (90)
- 微型摇床……………矿床地质研究所三室矿物分选小组 (92)

矿石中微量砷快速极谱测定

湖南省地质局实验室 谭政之

微量砷极谱测定的研究和应用,过去报导不少^[1-3],但多用于纯物质或水中砷的测定。矿石中微量砷的极谱氢催化波法^[4],因分析手续冗长,实际应用不多。巴士等^[5]在碘化钾—硫酸中有抗坏血酸和三价铁存在下的底液中,利用砷在电极表面上产生的吸附作用,用交流极谱法测定碲、硒、硫、锡和生成氨合物的金属中的微量砷,但干扰元素多,需采用萃取分离和富集,分析手续繁琐。崔春国、夏诵娴^[6]利用砷在四乙基碘化铵—硫酸底液中产生吸附波,用以测定水中的砷,方法比较简便,但灵敏度不太高。

我们综合了上述资料进行试验。在工作中发现于碘化铵—硫酸体系中,在含有一定量碲的条件下,于电位约 -0.6 伏特处(对饱和甘汞电极),砷产生一个非常尖锐的对称的波,灵敏度很高,用JP-1A型示波极谱仪可测至 1×10^{-9} 克/毫升的砷。应用于矿物岩石及铁矿、锑矿、锡钨矿、水中微量砷的测定,效果很好。

一、仪器与试剂

JP-1A型示波极谱仪

883型经典极谱仪

碲溶液,100微克/毫升:称取金属碲0.1000克溶于少量硝酸中,加1:1硫酸5毫升,加热至刚冒白烟,取下冷却,移至1000毫升容量瓶中用水稀至刻度。

砷标准溶液:称取0.1320克烘干的三氧化二砷溶于20毫升氢氧化铵中,加2毫升30%过氧化氢,在水浴上加热蒸发至干,再二次加3毫升氢氧化铵蒸干,再加3毫升氢氧化铵和少量水、温热溶解盐类,用1:1硫酸中和至微酸性移至1000毫升容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。此溶液1毫升=100微克砷。

二、实验部分

1. 硫酸浓度对峰电流的影响

各分取1.25和12.5微克砷于25毫升容量瓶中,加入不同量硫酸,加入乙醇2.5毫升,2N碘化铵溶液2.5毫升,碲溶液1.25毫升,0.1%动物胶溶液5滴,用水稀至刻度,摇匀。用JP-1A型示波极谱仪,在零点电位约 -0.4 伏特处正向扫描,测量波高。结果如图1。

从图1可以看出,硫酸浓度在3.5—5N之间,波高基本一致,否则波高降低。峰电位随硫酸浓度增大而略向负移。我们认为,取浓度为4N最好。以后实验取硫酸浓度为

4N。

2. 碘化铵浓度对峰电流的影响

同以上实验手续，分别加入不同量的碘化铵，结果如图2。

从图2可以看出，碘化铵浓度以0.2N为好。

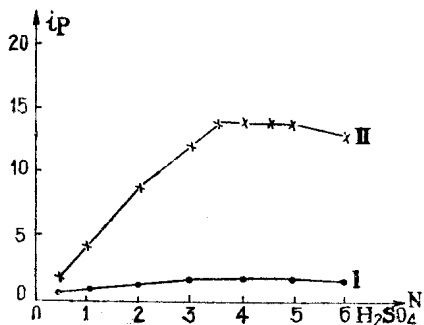


图1 硫酸用量的影响

I—砷浓度为0.05微克/毫升；
II—砷浓度为0.5微克/毫升

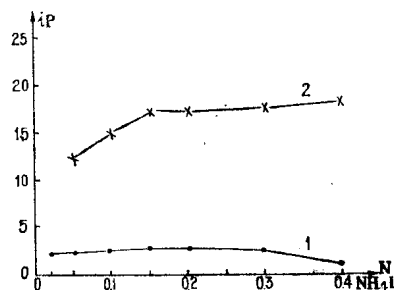


图2 碘化铵用量的影响

1—砷浓度为0.05微克/毫升；
2—砷浓度为0.5微克/毫升

3. 砷加入量对峰电流的影响

同以上实验手续，仅改变砷的加入量，结果如图3。

当加入砷的浓度小于2微克/毫升时，砷无波峰。随砷量增大，砷的峰电流变化不大。砷量大于6微克/毫升，砷峰电流逐渐降低，波形变坏，当砷量大于10微克/毫升时产生双峰。取砷浓度5微克/毫升为最好。

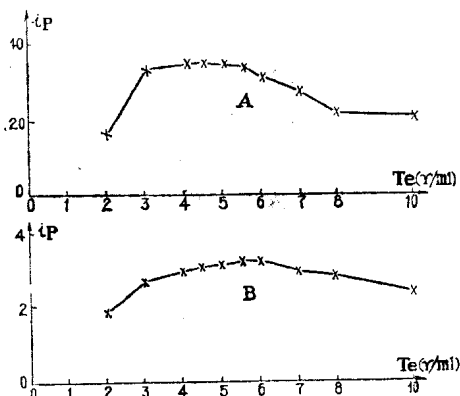


图3 砷加入量的影响

A—砷浓度为0.5微克/毫升；B—砷浓度为0.05微克/毫升

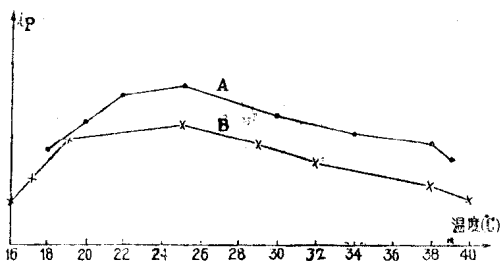


图4 温度与峰电流的关系

A—不加乙醇；B—加入乙醇（浓度为10%）

4. 乙醇对峰电流的影响

砷峰电流与温度关系较大（见图4）。当底液中未加乙醇时，温度高于39℃无砷峰出现；30℃以后，峰才变尖锐，峰前后脚才拉平对称。低于20℃以后，峰变坏且产生双峰。在22—27℃之间峰高变化不大，且波形尖锐对称。当加入乙醇以后，8—38℃之间，波形好，尖锐对称；在19—29℃之间，峰高变化不大。可见，加入乙醇后，使温度对峰电流的影响减小，便于生产测定。一般控制温度在20—27℃之间为最好。

5. 动物胶的影响

砷低于0.1微克/毫升时, 波形对称性差(图5)。当加入少量动物胶后, 波形对称性变好, 同时波高更为稳定, 峰电流略有增高。动物胶浓度小于0.0005%时, 波峰后脚不能拉下, 对称性改变不大; 大于0.0015%时, 波峰后脚过于降低, 同时峰电流显著减小。其浓度以0.001%为宜。

6. 波高与浓度的关系

分取砷标准 0.01—20 微克, 分别加入 20N 硫酸 2 毫升, 乙醇 1 毫升, 2N 碘化铵溶液 1 毫升, 摇匀, 加入 0.1% 动物胶溶液 2 滴, 0.5 毫升砷溶液, 用水稀至 10 毫升, 摇匀。于原点电位约 -0.4 伏特处正向扫描测定。结果如表 1 和图 6—a.b.c 所示。

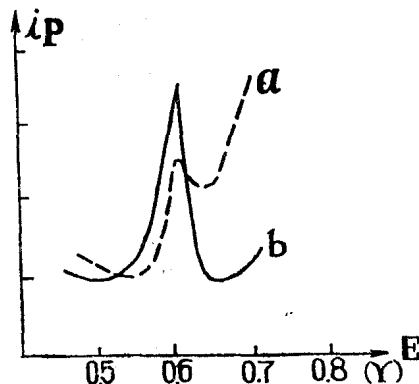


图 5 动物胶的影响

a—底液+0.1微克/毫升As; b—底液+0.1微克As; +0.001%动物胶

表 1 波高与浓度的关系

As(γ)	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2	4	6	8	10	15	20
峰值	12	24	34	40	45	50	80	136	217	270	340	810	1,540	2,350	2,860	3,760	4,660	5,340

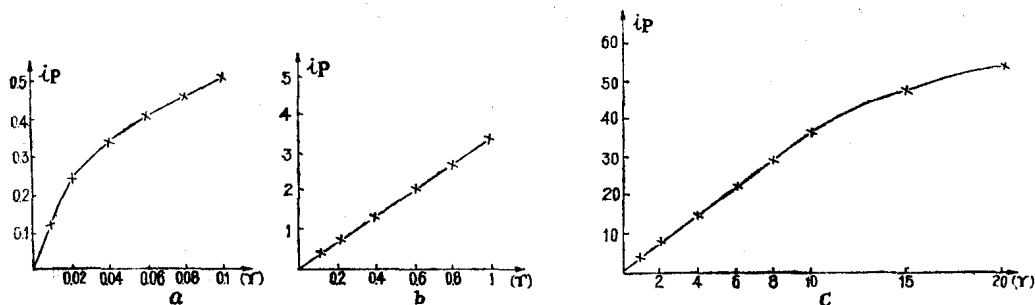


图 6 波高与浓度关系

砷含量在 0.001—1.3 微克/毫升之间, 波高与浓度成线性关系。在 0.001—0.005 微克/毫升时, 曲线稍有弯曲, 这主要是因为砷波后面有一碲的高峰, 当砷过低时, 砷波后脚抬高, 故使波高偏高。当采用导数测定时, 可消除此现象。当砷大于 1.3 微克/毫升时, 曲线斜率降低, 逐渐平缓。在 0.005—1.3 微克/毫升之间, 曲线成一直线, 线性关系最好。

7. 干扰元素的影响及消除情况

共存离子的影响及消除: 我们实验了铜、铅、锌、钨^(Ⅵ)、锡^(Ⅱ)、钼^(Ⅵ)、镍、钴、铬^(Ⅲ)、硒^(Ⅱ)、银、镉、钒^(Ⅴ)、铋^(Ⅲ)、锑^(Ⅲ)、锰^(Ⅱ)、铁^(Ⅱ)、锆、铈、钛^(Ⅳ)、铊、铍、钙、镁、铝、钠、钾等 27 种阳离子和硝酸根、氯、溴、磷酸根及 EDTA、柠檬酸根、酒石酸根的影响。实验结果表明: 铜 100 倍, 铅 > 50 倍, 锡 > 150 倍, 钼 > 500 倍, 锑 > 50 倍, 铋 > 200 倍, 铊 > 20 倍对砷的测定有干扰。

铅、钼、锑、锡、铋在此底液中的波形与砷波峰关系见图 7a-e。

铜、铅、铋可以用在强碱性介质中用硫化钠沉淀^(7,8)分离。过量的硫化钠以过氧化氢

氧化除去, 以免析出单体硫, 影响砷的测定。

锡、钼、锑在强酸性介质中, 可被钼试剂定量沉淀。这些沉淀对砷^(Ⅲ)有严重的吸附作用。经实验证明, 在介质中加入适量的氯化钾可消除沉淀对砷的吸附作用。

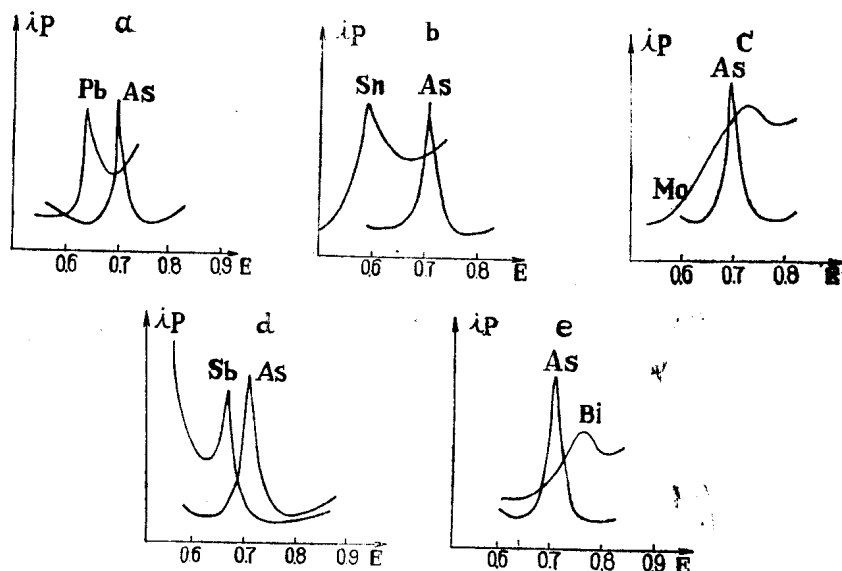


图 7 Pb、Sn、Mo、Sb、Bi 在底液中出现的峰电流

当仅有锡干扰时, 可在底液中加入亚铁氰化钾而消除锡的干扰。

铊因一般矿物中含量甚微, 况且在分离铅、铜时, 铊因共沉淀分离掉, 故不考虑。

当矿液用氢氧化钠碱化时, 钙、镁、铁产生氢氧化物沉淀严重影响砷的回收(见表 2)。特别是钙、镁或三者同时存在时吸附更为显著。在碱化前加入一定量柠檬酸此时砷基本不为氢氧化物沉淀吸附。其回收率可达到 95.2—97.6%。

表 2 钙、镁、铁对测定砷的影响

CaO(mg)	0	0	50	100	200	200	0	0	0	0	0	0	0	10	100	50	100	100	100	100	100	100	50
MgO(mg)	0	0	0	0	0	0	50	100	200	100	0	0	0	100	10	100	50	100	100	100	100	50	100
FeCl ₃ (mg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	200	200	0	0	100	100	100	0	100	100	100	100	100
As ⁺³ (γ)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
30%柠檬酸(ml)	0	5	0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	5	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
As波高	42	42	28	19	15	41	36	34	29	41	39	36	43	2	10	15	20	21	41	40	40	40	41

8. 砷极谱波的特性

(1) 温度系数和温度与峰电流的关系

我们得出, 在 21—34℃ 之间, 平均温度系数约为 3.45%, 比一般扩散电流温度系数高得多, 这说明此波具有动力波特征。

从温度与峰电流的关系曲线(图 4)得出, 温度低于 20℃ 时, 波形变坏并产生双峰或多峰现象, 这可能是因为在此温度下, 络合体的形成与动力效应受到影响所致。当温度增高到 25℃ 时, 波高最高, 波形最好, 这是影响波峰诸因素的最佳点。温度再增高, 波高逐渐降低, 波峰变宽。温度达 40℃ 时, 波峰消失。这现象说明, 此波具有吸附性质。因为

温度的增高, 吸附膜遭到破坏, 致使波峰降低, 直至消失。

(2) 毛细管电荷曲线

根据电荷曲线(图8)看出, 当砷存在时, 在峰电位处有明显的吸附, 从而使得表面张力改变, 这说明此液具有吸附性质。

通过上述简单实验, 我们初步认为, 在此底液中, 因 Te^{4+} 、 I_2 、 I^- 的存在, 给出了一个比较好的氧化-还原介质, 使砷在底液中还原时的电极过程也产生了在电极表面附近的化学反应。不过, 此过程不是纯粹的动力过程, 我们在 883 型极谱仪上, 没有得到此类峰波, 这证明在电极表面确实存在一个吸附膜。通过温度与峰电流的关系曲线(图4)说明, 此膜是成一种络合体形式吸附于电极表面。在 883 型极谱仪上, 由于吸附膜随每一滴汞的下落而脱落, 在滴下时间数秒钟之内来不及建立起一个完好的吸附膜, 故使波峰不出现。这些是我们的初步看法, 因实验证实不多, 是否正确, 还待在实践中进一步证实。

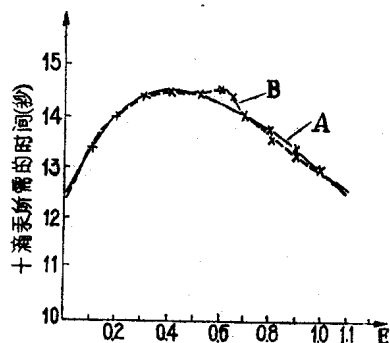


图 8 毛细管电荷曲线

A—空白底液; B—底液 + 砷

三、矿 石 分 析

1. 分析手续

(1) 一般矿石及铁矿的分析

称取矿样 0.1000—0.5000 克于 50 毫升塑料坩埚中, 加硝酸 10 毫升, 在电热板上加热分解并蒸发至 2—5 毫升, 加 1:1 硫酸 5 毫升, 加热至冒浓白烟, 取下冷却, 加水 30 毫升左右, 加 30% 柠檬酸溶液 5 毫升, 用 50% 氢氧化钠溶液中和并过量 5 毫升, 加 10% 硫化钠溶液 1—3 毫升, 煮沸, 冷却后移至 100 毫升容量瓶中并用水稀释至刻度, 摇匀、澄清。

取清液 10 毫升于塑料烧杯中, 加 30% 过氧化氢 5 滴, 在低温电热板上加热 30 分钟左右。取下, 用 20N 硫酸中和至近中性(铁黄色物出现)并过量 5 毫升(总用量约 6 毫升), 加乙醇 2.5 毫升和 2N 碘化铵溶液 2.5 毫升, 立即用 20% 亚硫酸钠溶液调至淡黄色, 加碲溶液 1.25 毫升和 0.1% 动物胶溶液 5 滴, 移入 25 毫升容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。盖好塞子, 在 25℃ 左右保温。用 JP-1A 型示波极谱仪, 于原点电位 -0.4 伏特左右正向扫描测定。

(2) 锡矿分析

分析手续如(1), 但加 0.1% 动物胶溶液后, 再加 20% 亚铁氰化钾溶液 1 毫升, 以下同分析手续(1)。

(3) 铈、钼矿的分析(锡矿也适用)

称取矿样 0.1000—0.5000 克于 50 毫升塑料烧杯中, 加硝酸 10 毫升, 加热分解并蒸发至 2—5 毫升, 加 1:1 硫酸 5 毫升, 加热至冒白烟, 取下冷却, 加 30 毫升水和氯化钾 0.5 克左右, 摇匀溶解。加 5% 钼试剂溶液(乙醇溶液) 3 毫升至沉淀析出, 移入 100 毫升容量瓶中并用水稀释至刻度, 摇匀澄清。

取清液 50 毫升, 加 30% 柠檬酸溶液 5 毫升和 50% 氢氧化钠溶液 10 毫升, 摇匀。加 10% 硫化钠溶液 1—3 毫升, 煮沸。冷却后, 移至 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀澄清。

取清液 10 毫升于塑料烧杯中以下同分析手续 (1)。

(4) 水样分析

取水样 20 毫升于 50 毫升塑料杯中, 加浓硫酸 3 毫升, 摇匀, 冷却。加乙醇 3 毫升和 4N 碘化铵溶液 1.5 毫升, 摇匀。加碲溶液 1.5 毫升和 0.1% 动物胶溶液 6 滴, 摇匀。倒入干燥带塞比色管中, 盖好盖, 保温在 25℃ 左右, 在 -0.4 伏特, 导数扫描测定。当铅、铜高出允许量时, 则需用硫化钠沉淀分离以除去铅、铜。

(5) 标准曲线的绘制

矿样标准曲线: 取砷标准 0.5、1、2、4、6、8、10、15、20 微克, 加 20N 硫酸 5 毫升, 以下与矿样分析手续同样操作。

水样分析标准: 取砷标准 0.03、0.06、0.15、0.3、0.6 微克, 用蒸馏水稀至 20 毫升, 与水样分析手续同样操作。

2. 矿样分析结果对照

矿样分析结果列于表 3, 因无更低含量样品, 故仅作到 0.042%。从结果对照看, 本方法与钼蓝比色法所测结果相符。

表 3 分析结果对照

矿 样 编 号	本室钼蓝比色法结果As%	地质队钼蓝比色法结果As%	本法测定结果As%
1	0.206	0.205	0.210
2	0.154	0.150	0.159
3	0.110	0.111	0.112
4	0.172		0.165
5	0.075	0.074	0.073
6		0.042	0.046
7	0.282	0.295	0.286
8	0.078		0.079

四、几 点 说 明

1. 砷极谱波高与原点电位关系较大, 二者之间关系曲线形状很象毛细管电荷曲线。起始电位到峰电位的扫描时间在 0.8—0.9 秒之间, 波高最高, 故应控制好峰电位。

2. 加碘化铵后, 应有浅黄色出现 (即应有碘存在), 若无碘则无波峰, 碘浓度过大 (很深黄色), 光点不稳。故应用亚硫酸钠和稀过氧化氢调节至浅黄色, 最好是加入碘化铵后, 马上调节, 否则析出碘过多, 难于调节。

3. 一般玻璃器皿都含砷, 应注意选择不含砷的器皿, 否则空白很高, 结果不稳定。

4. 测定液制好后, 不要暴露在空气中过久, 应将塞子塞好, 否则结果重现性不好。

参 考 文 献

- (1) 北大, 化学通报, 30 (5), 488 (1964)。
- (2) N. G. ELENKOVA, R. A. Tsoneva, Talanta, 22, 480—484, (1975)。
- (3) N. G. E. LENKOVA, R. A. Tsoneva, and Тс, К, NEDELICHEVA, Talanta 23 (1976), 10. 726—729。
- (4) 岩石矿物分析, 地质出版社, 782 (1973)。
- (5) Р. Г. ПАЦ, Завалская, Лаборатория, 38 (9), 1053—1057, (1972)。
- (6) 崔春国、夏涌烟、砷的极谱分析, 中国科学院环境卫生化学研究所。
- (7) 法因别尔格, 有色金属矿石分析, 第一分册, 105 页, 冶金工业出版社。
- (8) 杨银川等, 分析化学, 1, 23 (1976)。

阳极溶出伏安法测定痕量金属的应用

(环境地质地下水中镉、锌、铜和铅的测定)

湖北省地质局实验室 许继延

用玻璃石墨汞膜电极阳极溶出伏安法测定痕量金属,是一种较好的方法^[1,2]。我们在测定环境地质地下水中痕量金属镉、锌、铜和铅的工作中,原拟按资料^[1,3,4]设计在同一份试液中进行测定。但在实践中发现,为了要消除铁对镉、锌的干扰,必须加热使铁成为氢氧化铁沉淀而分离,经此处理后,铅的结果严重偏低。因此,采取镉、锌和铜、铅分别测定的方法。

A. 环境地质地下水中镉和锌的测定

参照资料^[5-8]采用在 pH 5—6 的醋酸底液中加热试液以除铁的方法。当溶液中含铜量高时,铜能和镉、锌产生互化物,因而不能一次同时测定。此时采取加入 Zn^{2+} 的办法消除铜对镉的干扰。然后另取溶液按资料^[5,6]加入 Ga^{3+} 以消除铜对锌的干扰。用自制的玻璃石墨电极制成汞膜电极,在 -1.3 伏和 -1.48 伏(对饱和甘汞电极,下同)。对镉和锌进行富集,然后溶出测定,用直接极谱仪,可测 ppb 级的镉和锌,准确度达到要求。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 玻璃石墨电极:将玻璃态石墨(上海炭素厂产)加工成高约 7 毫米、直径约 2.5—3 毫米的小圆柱体。取一长约 130 毫米、内径约 4 毫米(以刚能放进石墨小圆柱体为准)的玻璃管,插入刚配制好的环氧树脂中。在玻璃管顶端用吸气球小心吸入 3 毫米深度的环氧树脂(深度不得超过小圆柱体高度),然后从顶端放入小圆柱体。当圆柱体渐渐进入涂有环氧树脂部分时,即不断转动电极,使环氧树脂均匀地涂在小圆柱体上。稍干至树脂不再流动后,垂直放置 4—5 天至完全乾固。然后在粗砂纸上磨出玻璃面,用细三氧化二铬和金相砂纸(4 号)将电极表面抛光如镜。再分别用氨水和酒精在超声波发生器中洗去三氧化二铬。往玻璃管内灌注约 5 毫米高的金属汞。插入一导线,与旋转电动机连用。电极构造见图 1。

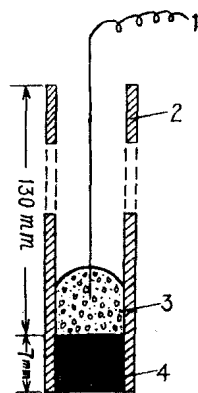


图 1 玻璃石墨电极构造示意图

1—导线, 2—玻璃管, 3—
环氧树脂, 4—玻璃态石墨

2. 饱和甘汞电极用为参比电极, 用硝酸钾盐桥与电解池连接。
3. 电解池, 50 毫升塑料烧杯。
4. 5 TD-96 型同步电动机, 转速 1500 转/分。
5. Kuntze 笔录式极谱仪。
6. 硝酸汞溶液, 0.002M; 称取 0.0868 克氧化汞 (优质纯) 于烧杯中, 加 3—5 滴硝酸。溶解后, 移入 200 毫升容量瓶中。用水稀释至刻度, 摇匀备用。
7. 醋酸钠溶液, 2M; 称取 164 克醋酸钠 (分析纯) 于 1000 毫升烧杯中, 加入 800 毫升水溶解后, 用醋酸调至 pH 为 6.0 左右 (在 pH 计上测量)。用水稀释至 1000 毫升, 再经亚氨基二醋酸螯合树脂柱纯化。
8. 镉、锌标准溶液用高纯金属配制。
9. 盐酸需在干燥器中自然蒸发, 用高纯水吸收。
10. 其余试剂用一级或二级纯试剂。
11. 水为一次蒸馏水经离子交换水质纯化器纯化后, 再流经亚氨基二醋酸螯合树脂柱纯化。

二、条 件 试 验

于 50 毫升容量瓶中加入 5.0 毫升 2M 醋酸钠溶液, 0.50 毫升 0.002M 硝酸汞溶液, 再加入一定量的镉 (或锌) 标准溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。倾出部分溶液于 50 毫升烧杯中, 通氮除氧 5 分钟。插入电极。调节预电解富集电位 (测镉选用 -1.3 伏, 测锌选用 -1.48 伏。) 同时启动搅拌马达使电极转动, 计时预电解 (预电解期间, 通氮管仍插入溶液中继续除氧)。富集时间随浓度而定。富集完停止搅拌, 并将通氮管从溶液中移出液面以保持液面氮气氛。将电位移前 (测镉时移至 -0.95 伏, 测锌时移至 -1.28 伏)。稳定一分钟后以 1.1 伏/分的速率扫描至 +0.4 伏。在 +0.4 伏处解脱汞膜一分钟后再进行下一次测定。更换测试溶液时, 依次用 1:1 氨水、酒精处理电极一次。

以下按此条件分别作下列条件试验。结果见表 1—表 4 及图 2 (镉), 表 5—表 6 及图 3 (锌)

表 1 pH 值对镉的峰电流的影响

Cd ²⁺ 微克/50 毫升	pH 值	峰电流 (格)
0.3	6.47	14
0.3	6.18	15
0.3	5.74	15
0.3	5.29	15
0.3	4.81	14

表 2 电解质 (醋酸钠) 浓度对镉的峰电流的影响

Cd ²⁺ 微克/50 毫升	加入 2M 醋酸钠毫升数	醋酸钠浓度 (克分子)	峰电流 (格)
1	5	0.20	27.5
1	6	0.24	24.5
1	7	0.28	25
1	8	0.32	25

表 3 富集电位与镉的峰电流的关系

Cd ²⁺ 微克/50 毫升	富集电位 (伏)	峰电流 (格)
0.5	-1.4	29
0.5	-1.2	28
0.5	-1.0	30

表 4 溶液中 Hg²⁺ 浓度与镉的峰电流的关系 (在富集 5 分钟条件下)

Hg ²⁺ 浓度 (克分子)	Cd ²⁺ 0.5 微克/50 毫升的峰电流 (格)
1×10^{-6}	22
5×10^{-6}	19
1×10^{-5}	23
5×10^{-5}	29
1×10^{-4}	22

表 5 电解质(醋酸钠)浓度对锌的峰电流的影响

醋酸钠浓度 (克分子)	Zn ²⁺ 微克/ 50毫升	峰电流 (格)
0.2	1	23
0.4	1	23
0.6	1	24

表 6 富集电位与锌的峰电流的关系

Zn ²⁺ 微克/ 50毫升	富集电位 (伏)	峰电流 (格)
0.5	-1.3	13
0.5	-1.4	15
0.5	-1.5	15
0.5	-1.6	14

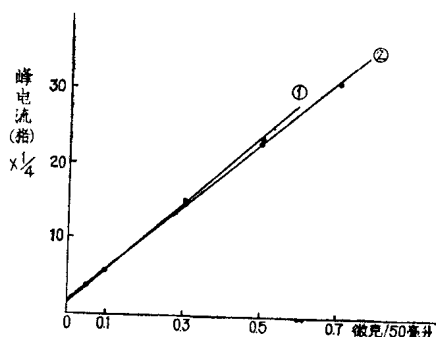


图 2 镉的浓度与峰电流的关系

(富集时间: 5 分钟)

1—纯镉标准系列; 2—同时加入共存离子,
CN⁻4微克, As³⁺ 5 微克, Cr³⁺ 5 微克,
Pb²⁺ 5 微克, Cu²⁺ 5 微克, Zn²⁺ 100 微克,
Fe³⁺ 1500 微克及 Mn²⁺ 2000 微克

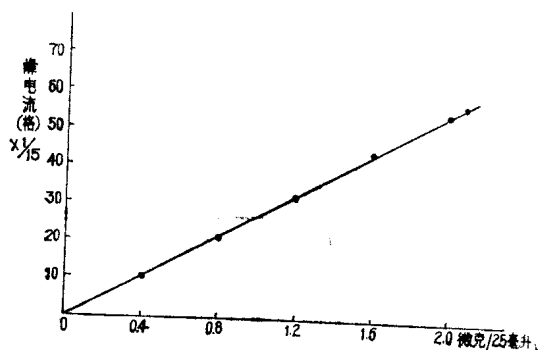


图 3 锌的浓度与峰电流的关系

(富集时间 3 分钟)

根据上述条件试验, 对测定镉来说, pH 在 6.5—4.8 之间, (醋酸钠) 浓度在 0.2 M—0.32 M 之间, Hg²⁺ 浓度在 1×10^{-6} M— 5×10^{-5} M 之间, 富集电位在 -1.0 伏—-1.4 伏之间, 镉的峰电流都较恒定。在实际生产中, 考虑到须要把铁转为氢氧化铁沉淀以消除干扰, 故选择 pH 在 5.6—5.8 之间, 而富集镉时希望有部分锌同时富集以消除铜的干扰, 故选择富集电位为 -1.2 伏至 -1.3 伏; 至于醋酸钠的浓度则选用 0.2 M、Hg²⁺ 浓度选用 2×10^{-5} M。

对测定锌来说, 选用的醋酸钠浓度和 pH 都和测定镉相同、以便同一溶液可以测镉和锌, 而富集电位则取 -1.48 伏。

从工作曲线可看出、富集 5 分钟时, 2 ppb 的镉可以测出, 而富集 3 分钟时、可测出 5 ppb 的锌。

三、其它离子的影响

其它可能共存的离子对镉离子的影响见表 7。从表中可以看出, 表中所列各离子, 在所加入量之内, 除铜外不干扰测定。对地下水来说, 这些离子以及所加数量, 一般具有代表性。表 8 说明, 铜的干扰, 可加入比铜量大 4 倍的锌, 即能消除。经初步探索, 加入 10 滴 1% 的 α -半胱氨酸溶液, 也能消除铜的干扰, 但未作详细工作。一般水样中铜与镉的含量不高, 可以不必加入锌离子。

表 7 其它离子对镉的影响

共存离子及加入量 (微克/毫升)		Cd ²⁺ 微克/毫升		
		加 入 量	测 得 量	偏 差
Fe ³⁺	30	0.010	无峰、出现大电流	
Fe ³⁺	30*	0.010	0.010	0.00
Mn ²⁺	40	0.010	0.010	0.00
Cr ³⁺	0.1	0.010	0.010	0.00
As ³⁺	0.1	0.010	0.010	0.00
Zn ²⁺	2	0.010	0.010	0.00
Pb ²⁺	0.1	0.010	0.010	0.00
Cu ²⁺	0.1	0.010	0.008	-0.002
	0.12	0.012	0.010	-0.002
	0.2	0.012	0.008	-0.004
CN ⁻	0.08	0.010	0.009	-0.001
加入上列全部的相同量的离子		0.010	0.011	+0.001

* 经加热使铁呈氢氧化铁沉淀，取澄清液测量

表 8 含锌量对消除铜对镉干扰的影响

Cd ²⁺ 微克/50毫升	加入Cu ²⁺ 微克	加入Zn ²⁺ 微克	峰电流(格)
0.5	0	0	27
0.5	0	100	29
0.5	5	2.5	21.5
0.5	5	5	23
0.5	5	10	26
0.5	5	20	28
0.5	5	50	29

其他共存离子对锌离子的影响见表9。可以看出，在地下水中测锌时，主要遇到的干扰元素为Cu²⁺及Fe³⁺。Cu²⁺的干扰可以加入较它大十倍的镓离子即能有效地消除，但加入镓后，第一次富集解脱时，残余电流很大，不能正常测量，必须经过第二次富集方能准确测量(见表10)。而加大Hg²⁺的浓度，则可得到改善(见表11)。有铁存在时，铁的还原波掩盖锌的溶出峰。必须在加入醋酸钠缓冲溶液后，将溶液加热，使铁呈氢氧化铁沉淀析出，取清液测量。铁对锌的吸附可以忽略不计(见表12)。

表 9 共存离子对锌的测定的影响

共存离子 微克/50毫升		Zn ²⁺ 微克/毫升		
		加 入 量	测 得 量	偏 差
Mn ²⁺	2,000	0.50	0.48	-0.02
Cr ³⁺	10	0.50	0.50	0.00
NO ₃ ⁻	248(mg)	0.50	0.50	0.00
Cu ²⁺	0.1	0.50	0.43	-0.07
Cu ²⁺	0.3	0.50	波很小	
Cu ²⁺	0.5	0.50	无波	
Fe ³⁺	500	0.50	被大电流掩盖	

表 10 加入镱离子消除铜对铈的干扰

Cu ²⁺ 加入量微克/50毫升	Ga ³⁺ 加入量微克/50毫升	Zn ²⁺ 0.5 微克/50毫升	
		第一次测量峰电流 (格)	第二次测量峰电流 (格)
0	0	22.5	22
0.1	1	23	23
0.2	1	残余电流大	23
0.3	1	残余电流大	21
0.3	2	残余电流大	22
0.5	2	残余电流大	17.5*
0.5	3	残余电流大	20
0.5	4	残余电流大	20
0.5	5	残余电流大	21

* 为第三次富集测得的结果

表 11 有镱离子存在时加大Hg²⁺量对测定Zn²⁺峰电流的改善

Hg ²⁺ 浓度(M)	Zn ²⁺ 微克/50毫升	Cu ²⁺ 微克/50毫升	Ga ³⁺ 微克/50毫升	第一次测量峰电流 (格)	第二次测量峰电流 (格)
4×10^{-5}	0.5	0.5	6	残余电流大	22
6×10^{-5}	0.5	0.5	6	残余电流大	23.5
8×10^{-5}	0.5	0.5	6	24.5	25
1×10^{-4}	0.5	0.5	6	25	25

表 12 铁经沉淀分离后对铈的影响

Fe ³⁺ 加入量 微克/25毫升	Zn ²⁺ 微克/25毫升		
	加 入 量	测 得 量	偏 差
100	0.50	0.50	0.00
200	0.50	0.43	-0.07
500	0.50	0.50	0.00
1,000	0.50	0.55	+0.05
2,000	0.50	0.50	0.00

四、水样分析及回收

1. 水样的处理和分析

由于环境地下水中痕量镉的存在状态不同^[4], 特别是水中有机物会对电极表面影响, 我们采用三种处理水样的方法加以比较, 所得结果重现性较好 (见表 13)。处理和 分析水样的方法如下:

a. 硝酸—高氯酸处理: 取 20 毫升水样于塑料坩埚中, 蒸发至几毫升左右。加入 15 滴硝酸和高氯酸混合酸, 加热蒸干后, 加入 2 滴硝酸及少量水进行浸取, 移入 已加有 2.5 毫升 2M 醋酸钠溶液及 0.25 毫升 0.002 M 硝酸汞溶液的 25 毫升容量 瓶中, 加入 100 微克

表 13 水样经不同方法处理后的分析结果

Cd^{2+} 微克/毫升 处理 方法	样 号	19*	20*	26*	57*	68*	C11*
a		<0.0003	<0.0003	<0.0003	0.0003	0.0006	0.0010
b		<0.0003	<0.0003	<0.0003	0.0003	0.0007	0.0010
c		<0.0003	<0.0003	<0.0003	0.0005	0.0008	0.0010

Zn^{2+} , 稀释至刻度。在沸水浴中加热使氢氧化铁沉淀析出, 冷后测量。

b. 硝酸—氢氟酸处理: 取 50 毫升水样于塑料坩埚中, 蒸发至几毫升左右。加入约 1 毫升硝酸, 加热蒸干后, 再加入约 1 毫升氢氟酸, 蒸干。然后用 4 滴硝酸及少量水浸取, 以下按(a)手续进行。

c. 硝酸处理: 取 30 毫升水样于塑料坩埚中, 蒸至几毫升左右, 再加入约 1 毫升硝酸, 蒸干。加入 4 滴硝酸及少量水浸取, 以下按(a)手续进行, 但在析出氢氧化铁沉淀后, 不进行测量, 而是将溶液倾入 50 毫升塑料烧杯中, 通氮除氧 5 分钟。插入电极。调节电位于-1.3 伏处, 同时启动搅拌马达使电极转动, 预电解 10 分钟(预电解期间, 通氮管仍插入溶液中继续除氧)。然后停止搅拌, 并将通氮管从溶液中移出液面至仍保持液面氮氛。将电位移至-0.95 伏处稳定 1 分钟, 扫描至+0.4 伏, 进行记录。在+0.4 伏处解脱汞膜 40—50 秒, 更换溶液。用标准曲线法进行镉的定量计算。

测定锌的方法如下: 取 20—30 毫升水样于塑料坩埚中, 置于垫有耐火板的小电炉上蒸干。取下, 加入 4 滴盐酸将残渣润湿。加入 20 毫升水后, 加入 2.5 毫升 2M 醋酸钠溶液(pH=6), 搅拌, 置于电炉上加热至氢氧化铁沉淀析出。取下冷却。加入 1.2 毫升 0.002M 硝酸汞溶液, 移入 25 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 倒回塑料坩埚中, 澄清 2 小时。将清液移入 50 毫升塑料烧杯中, 通氮除氧 5 分钟。插入电极。将电位调节到-1.48 伏, 同时启动搅拌马达(预电解期间溶液继续通氮), 计时电解 3 分钟, 然后停止搅拌, 并将通氮管从溶液中移出液面、保持液面氮氛。然后将电位移至-1.28 伏处稳定一分钟, 以 1.1 伏/分的速率扫描至+0.4 伏。解脱汞膜一分钟。更换溶液。用标准曲线法进行定量计算。水样分析结果见表 14。

表 14 锌的测定结果

水 样 编 号	阳极溶出法ppm	原子吸收法ppm	水 样 编 号	阳极溶出法ppm	原子吸收法ppm
3	0.03	0.02	27	0.03	0.04
5	0.02	0.02	C11	0.14	0.15
11	0.01	<0.02	C12	<0.01	<0.02
18	0.07	0.05	24	0.20	0.19

2. 水样加入回收

取 30 毫升水样于塑料坩埚中。每个样品取二份, 其中一份加入 0.02 微克 镉 标准 溶液, 然后按上述硝酸处理方法进行处理和测量。分析结果见表 15。加入 0.5 微克 锌 标准