

# 铜、铁与锌试剂的络合吸附波研究

## 铝合金中微量铜、铁的同时测定

林逸兰 蔡素拉

**摘要** 在  $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  ZCO- $0.4 \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $0.6\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中, 铜(Ⅱ)-ZCO 与铁(Ⅲ)-ZCO 络合物在单扫描示波极谱仪上可观察到两个灵敏的极谱吸附波, 峰电位分别为  $-0.63 \text{ V}$  和  $-0.76 \text{ V}$  (vs. SCE), 峰电流与铜(Ⅱ)铁(Ⅲ)浓度分别在  $1.3 \times 10^{-7}$ — $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  和  $3.0 \times 10^{-7}$ — $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  范围内呈线性关系, 检测限分别为  $7.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。本文研究了产生铜、铁波的条件, 探讨了波的性质, 测定出铜(Ⅱ)、铁(Ⅲ)与 ZCO 络合物的络合比均为 1:1 应用本体系对铝合金中微量铜、铁同时测定结果良好。

**关键词** 铜, 铁, 锌试剂, 铝合金, 示波极谱法

## 0 前言

锌试剂<sup>[1-3]</sup>(简称 ZCO)为一种光度试剂和金属指示剂有关金属-ZCO 络合物的极谱行为和和应用研究尚少见<sup>[4-6]</sup>, 利用 ZCO 作为络合剂同时测定铜、铁迄今未见报导。我们在过去实验的基础上, 发现在  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{pH}=6.9-7.8$ ) 介质中, 当 ZCO 浓度  $\leq 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 在单扫描示波极谱仪上有一个灵敏的峰, 峰电位为  $-0.50 \text{ V}$  (vs. SCE, 下同), 加入铜(Ⅱ)、铁(Ⅲ)后又分别出现尖峰形的  $-0.63 \text{ V}$   $\text{Cu}^{2+}$ -ZCO、 $-0.76 \text{ V}$   $\text{Fe}^{3+}$ -ZCO 两个新峰。本文研究了产生铜(Ⅱ)、铁(Ⅲ)波的条件, 确定了测定铜、铁的浓度范围, 探讨了波的性质, 利用该体系的极谱波对几种铝合金中微量铜、铁的含量进行同时测定, 结果令人满意, 方法快速、简便。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

JP-1A 型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极体系——滴汞电极为阴极, 饱和甘汞电极为阳极, 铂丝为辅助电极; 82-1 型新示波伏安仪; pH S-2 型酸度计。

锌试剂(ZCO)上海试剂三厂;  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  临用时按需要稀释;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $2 \text{ mol/L}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :  $5\%$  水溶液。

本文 1992-03-05 收到。

铜(Ⅰ)标准溶液:准确称取 0.1000g 纯铜加入 5ml HCl(1+1),1-3ml3%  $H_2O_2$  加热溶解,溶解完全后加热赶尽  $H_2O_2$ ,冷却后移入 1000ml 容量瓶,用蒸馏水定容、摇匀,此溶液每 ml 含铜 0.1mg,临时时按需要稀释。

铁(Ⅲ)标准溶液:称取 0.1000g 纯铁丝加入  $HNO_3$ (1+1),10ml,加热溶解煮沸除尽氮的氧化物,冷却后移入 1000ml 容量瓶中以水稀释至刻度、摇匀,此溶液每 ml 含铁 0.1mg,临时时按需要稀释。所用试剂均为分析纯,所用水为蒸馏水。

## 1.2 试验方法

吸取一定量铜(Ⅰ)或铁(Ⅲ)的标准溶液于 25ml 容量瓶中,加入 2mol/L  $NH_4Cl$  5ml,  $1 \times 10^{-3}$  mol/L ZCO 1.0ml 和 5%  $Na_2SO_3$  3ml,用水稀释至刻度、摇匀,在示波极谱仪上原点电位为 -0.50V(vs,SCE),记录波高。

## 2 结果与讨论

铜(Ⅰ)、铁(Ⅲ)在 0.4mol/L  $NH_4Cl$ -0.6%  $Na_2SO_3$  溶液中没有出现极谱波,  $4 \times 10^{-5}$  mol/L ZCO 在该溶液中于 -0.50V 处有一良好的还原波,加入铜(Ⅰ)、铁(Ⅲ)后分别于 -0.63V 和 -0.76V 处呈现出两个尖峰形的新波,如图 1 所示,  $P_1$  为  $Cu^{2+}$ -ZCO 的还原波,  $P_2$  为  $Fe^{3+}$ -ZCO 的还原波,其峰电流与铜、铁的浓度在一定范围内呈线性关系,因此可作为示波极谱法同时测定微量铜、铁的依据。

### 2.1 支持电解质的选择

实验表明,  $Cu^{2+}$ -ZCO 和  $Fe^{3+}$ -ZCO 于适当的酸度下在  $(CH_3)_4N_4HCl$ ,  $Na_3Cit-H_3Cit$ ,  $(NH_4)_3Cit-KCl$ ,  $HAC-NH_4AC$ ,  $NH_4Cl-NaAc$ ,  $NH_4Cl-NH_4Cl-Na_2SO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4-Na_2SO_3$  等介质中均能产生极谱波,但其中在  $NH_4Cl-Na_2SO_3$  介质中  $Cu^{2+}$ -ZCO 和  $Fe^{3+}$ -ZCO 能同时呈现出灵敏、峰形尖、稳定的极谱波,我们较为详细地研究了在该体系中  $Cu^{2+}$ -ZCO 和  $Fe^{3+}$ -ZCO 的催化波提出了一个灵敏、简便的同时测定铝合金中微量铜、铁的分析方法,对铜、铁的检测下限分别为 0.005 $\mu g/ml$  和 0.008 $\mu g/ml$ 。

### 2.2 底液条件的选择

1) 酸度对峰高的影响 按试验方法在不同 pH 值下测其峰高,结果表明,  $Cu^{2+}$ -ZCO 和

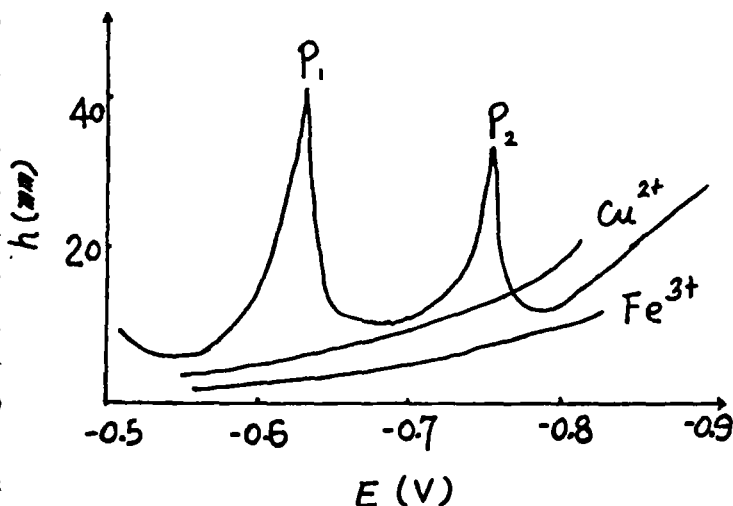


图1  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ -ZCO、 $Fe^{3+}$ -ZCO 的示波极谱图

$\text{Fe}^{3+}$ -ZCO 的峰高达恒定最大值的酸度 pH 值分别为 6.0—7.8 和 6.9—7.8, 本实验选用 pH=6.9—7.8 的底液作为测定铜、铁的酸度, 这只要在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中加入少量的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液即可达到要求. 实验证明 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  用量从 0.6—8ml/25ml 之间, 峰高稳定不变, 本实验选用 3ml.

2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用量对峰高的影响 按试验方法改变  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用量并测其峰高, 结果表明, 铜波、铁波的峰高达到恒定最大值时 2mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用量分别在 1.5—10ml 和 2.5—10ml, 本实验选用 5ml.

3) ZCO 溶液用量的选择 按试验方法改变 ZCO 用量, 结果表明其峰高随 ZCO 浓度的增加而增高, 当达到  $3.2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  后峰高基本保持不变, 考虑到 ZCO 浓度  $> 4 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  后于 -0.60V 左右会出现第二个小波, 该波与铜波靠近影响铜波测定因此试剂用量不宜过大, 本实验选用  $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  ZCO 1.0ml.

综上试验, 我们选定的底液条件为: 0.4mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $4 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  ZCO—0.6%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### 2.3 络合物的稳定性

按试验方法, 在不同时间内测定峰高, 结果表明, 铜波和铁波分别在 5h 和 3h 内峰高稳定不变.

### 2.4 线性范围

按试验方法铜、铁浓度分别在  $1.3 \times 10^{-7}$ — $2.5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  和  $3.0 \times 10^{-7}$ — $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  范围内, 峰高和浓度有良好的线性关系, 低至每 ml 含 0.005 $\mu\text{g}$  的铜和 0.008 $\mu\text{g}$  的铁仍能检出.

### 2.5 共存离子的影响

25ml 溶液中 (未做最高允许量  $\mu\text{g}$ ),  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}_{(100)}$  对 10 $\mu\text{g}$  的铜、铁吸附波无影响, 大量的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  均不干扰, 30 $\mu\text{g}$  以上的  $\text{Co}^{2+}$ , 10 $\mu\text{g}$  以上的  $\text{Ti}^{4+}$  干扰测定, 镍波与铁波靠近干扰严重.

### 2.6 $\text{Cu}^{2+}$ -ZCO 与 $\text{Fe}^{3+}$ -ZCO 极谱波的性质

1) 温度及表面活性物质对峰高的影响 在 25—40 $^{\circ}\text{C}$  范围内  $\text{Cu}^{2+}$ -ZCO 的峰高稳定不变而  $\text{Fe}^{3+}$ -ZCO 的平均温度系数为 +1.2%/ $^{\circ}\text{C}$ , 温度大于 40 $^{\circ}\text{C}$  时  $\alpha$  均出现负值, 加入 0.008% 聚乙烯醇使铜波降低 25%, 铁波降低 50%, 加入 0.004% 溴代十四烷基吡啶使波高分别降低 28% 和 15%, 表明该极谱波具有吸附性质.

2) 起始扫描电位对峰高的影响 在不同的起始扫描电位下测定峰高, 结果见表 1.

表 1 起始扫描电位对峰高的影响

原点电位(V)	-0.30	-0.40	-0.50	-0.60	-0.70	-0.80
峰高 $h(\text{mm})$						
$i_{\text{Cu}^{2+}}-\text{ZCO}$	20	18	16	/	/	/
$i_{\text{Fe}^{3+}}-\text{ZCO}$		15	14	13	/	/

由表 1 可知起始扫描电位越正, 峰高越高, 这是由于电位越正络合物在电极上富集越多所致.

### 3) 电毛细管曲线 如图2所示.

由图可见,在  $0.4\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $0.6\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中加入  $\text{ZCO}$  或  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  的溶液,其表面张力明显降低,使滴汞滴下时间缩短,表明滴汞表面对  $\text{ZCO}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$  及  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  的强烈吸附.

4) 循环伏安图 在 82-1 型新示波伏安仪上三电极体系,扫描速度为  $350\text{mV/s}$  结果如图3所示.

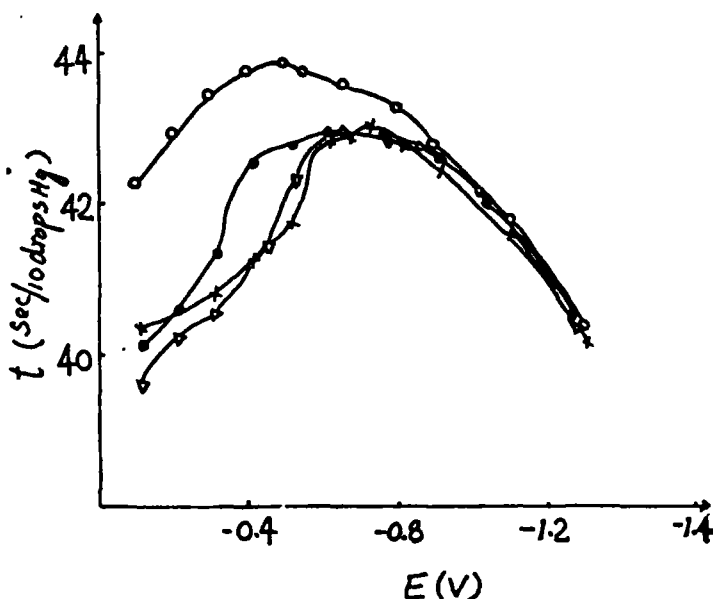


图2 电毛细管曲线

(○)  $0.4\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $0.6\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; (●)  $4 \times 10^{-5}\text{mol/L}$   $\text{ZCO}$  + (○);  
(Δ)  $1 \times 10^{-4}\text{mol/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  + (●); (×)  $1 \times 10^{-4}\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  + (●)

由图1知铜(Ⅰ)、铁(Ⅲ)在该体系中没有还原峰,从图3可见  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  的阴极支与  $\text{ZCO}$  的有显著区别,在图3(2)的

$-0.63\text{V}$  和图3(3)的  $-0.76\text{V}$  处出现新的阴极波,它对应于单扫描极谱上  $-0.63\text{V}$  和  $-0.76\text{V}$  处的配合物吸附波,阳极支未出现新的氧化峰,我们认为  $-0.63\text{V}$  和  $-0.76\text{V}$  处的阴极波是由于  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  配合物在电极上吸附,其中的配位体在电极上还原所产生的配合物吸附波.

综上试验,可见在  $0.4\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $0.6\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  介质中,  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  的还原波均为配合物吸附波.

### 2.7 配合物的组成和荷电性

按文献[7]介绍的直线法绘制  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{ZCO}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{ZCO}$  和  $1/i - 1/[R]^n$  曲线,当  $n=1$  时均为直线,说明其络合比均为  $1:1$ ,另外,通过阴、阳离子交换树脂试验的结果表明该配合物均带负电荷.

### 2.8 铝合金样品的分析

1) 分析步骤 按被测元素含量高低准确称取一定量试样于  $50\text{ml}$  烧杯中,缓慢加入盐酸  $(1+1)12\text{ml}$ ,待激烈反应停止后,滴加过氧化氢  $1\text{ml}$ ,加热使试样溶解,煮沸除去剩余的过氧化氢,冷却,于容量瓶中稀释至  $100\text{ml}$ ,摇匀.

吸取适量的上述试液于  $25\text{ml}$  容量瓶中,按上述试验方法定容,用工作曲线法(或直接比较法)同时测定铜、铁含量,结果见表2.

2) 工作曲线的绘制 吸取一系列不同含量的铜(Ⅰ)铁、(Ⅲ)标准溶液,按试验方法定容

和测定绘制波高-浓度的工作曲线.

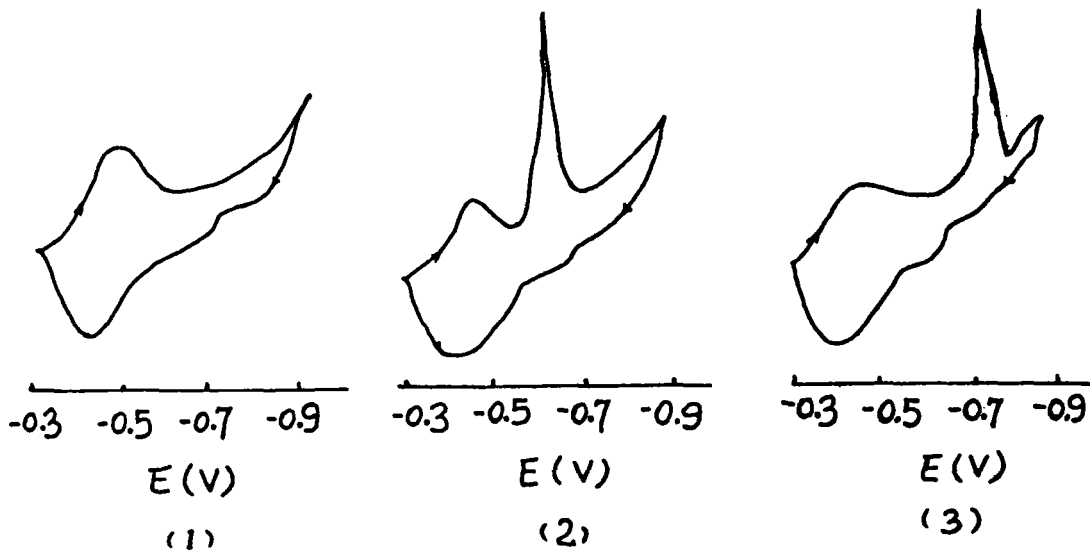


图 3 循环伏安图

- (1)  $0.4 \times 10^{-5} \text{mol/L ZCO} - 0.4 \text{mol/L NH}_4\text{Cl} - 0.6\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  
 (2)  $1 \times 10^{-5} \text{mol/L Cu}^{2+} + (1)$ ;      (3)  $1 \times 10^{-5} \text{mol/L Fe}^{3+} + (1)$

表 2 试样分析结果(%)

试 样	原含量		本法测定结果		平均值		标准偏差		变动系数		相对误差	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
铝合金 LD <sub>2</sub>	0.49	0.39	0.490, 0.487	0.391, 0.391								
			0.484, 0.487	0.388, 0.388	0.486	0.390	0.003	0.002	0.62	0.51	-0.82	0
			0.484,	0.391								
铝合金 394 号	1.99	7.33	1.99, 1.97	7.35, 7.31	1.97	7.31	0.013	0.03	0.66	0.41	-1.0	-0.27
			1.98, 1.98	7.33, 7.26								
			1.95, 1.97	7.31, 7.30								
			1.95, 1.98	7.26, 7.30								
			1.97, 1.97	7.34, 7.31								
铝合金 393 号	2.02	7.38	1.97, 2.00	7.43, 7.43	2.02	7.40	0.032	0.048	1.58	0.65	0	+0.27
			1.97, 2.01	7.36, 7.43								
			2.00, 2.06	7.32, 7.47								
			2.03, 2.05	7.37, 7.43								
			2.02, 2.05	7.36, 7.36								

由表 2 可以看出, 本方法用于上述各类铝合金中微量铜铁的同时测定均能获得较满意的

结果.

### 参 考 文 献

- [1] Kadsuo, T. J., *Chem. Soc., Japan Chem. Soc.*, 67(1964), 1200.
- [2] Mualt, J. T., Dauis, L. K. and Stearnng, T. M., *Anal. Chem.*, 30(1958), 1345.
- [3] Jablonski, W. Z., Johnson E. A., *Zincon in Organic reagent for metals*, Vol. 2, Johnson, W. C. Ed., Hopkin & Williams, Chadwell Heath, England, (1964), 264.
- [4] 林逸兰, 蔡素拉, 华侨大学学报(自然科学版), (1987), 18.
- [5] 吴维昌等, 电分析化学学术会议论文集(上), 广州, 中国化学会, 中国金属学会出版, (1987), C-103.
- [6] 林逸兰、蔡素拉, 高等学校化学学报, 10, (1989), 101.
- [7] 高小霞、姚修仁, 铂族元素的极谱催化波, 科学出版社, (1977), 122.

## Polarographic Adsorption Waves of Cu-Zincon and Fe-Zincon complexes Simultaneous Determination of Trace Cu and Fe in Aluminium Alloy

Lin Yilan    Cai Sula

(*Department of Applied Chemistry*)

**Abstract** By single-sweep polarography of the solution consisted of  $4 \times 10^{-5}$  mol/L ZCO, 0.4 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 0.6%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , two sensitive polarographic adsorption waves of the complexes of Cu-Zincon and Fe-Zincon can be observed, with respective peak potential at  $-0.63$  V and  $-0.76$  V (vs SCE). Between peak current and concentration of Cu in the range of  $1.3 \times 10^{-7} - 2.5 \times 10^{-5}$  mol/L and between peak current and concentration of Fe in the range of  $3.0 \times 10^{-7} - 3.0 \times 10^{-5}$  mol/L, there exist a linear relationship. The detection limit is  $7.6 \times 10^{-8}$  mol/L for Cu and  $1.5 \times 10^{-7}$  mol/L for Fe respectively. The conditions contributed to the generation of Cu and Fe adsorption waves are studied, and the nature of these waves are discussed. The Complexing ratio of Cu-Zincon and that of Fe-Zincon are all determined to be 1:1. The application of this system to simultaneous determination of trace copper and iron in aluminium alloy results in success.

**Key words** copper, iron, zincon, aluminium alloys, oscillographic polarography