

# 铜(Ⅱ)-Zincon 络合物极谱吸附波 及其应用

林逸兰 蔡素拉

(应用化学系)

## 摘 要

在 $4 \times 10^{-5} \text{M}$  Zincon- $0.2 \text{M}$   $\text{NH}_4\text{AC}$ - $2.4\%$  丙三醇- $0.8\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中,  $\text{Cu}(\text{II})$ -Zincon 络合物在单扫描示波极谱仪上有一灵敏的极谱吸附波, 其峰电位为 $-0.68 \text{V}$  (vs. SCE). 峰电流与铜(Ⅱ)浓度在 $6.5 \times 10^{-8} - 2.5 \times 10^{-5} \text{M}$  范围内呈线性关系, 其检测限为 $3.8 \times 10^{-8} \text{M}$ . 应用于铝合金中微量铜的测定, 结果良好. 探讨了波的性质. 测定出其络合比为 $1:1$ .

锌试剂 (Zincon) 在分析化学中用作某些金属离子光度测定的显色剂, 曾有过报导<sup>[1-5]</sup>, 但在电分析上的应用尚少见<sup>[6]</sup>, 其中用 Zincon 作为络合剂极谱测定铜迄今未见报导. 我们发现 Zincon 在 $\text{NH}_4\text{AC}$ -丙三醇 (加 $2.4\%$ 抑制金属离子水解) 底液中,  $\text{pH} < 5$  时没有出现极谱波, 随着  $\text{pH}$  的增加, 开始出现极谱波, 在  $\text{pH} = 6 - 9$  之间, 当 Zincon 浓度  $< 4 \times 10^{-5} \text{M}$  时有一个峰, 其峰电位在  $-0.55 \text{V}$  (vs. SCE), 当浓度较大时, 可观察到二个峰, 第二个峰的峰电位为  $-0.63 \text{V}$  (随  $\text{pH}$  值的增大, 峰电位略有负移). 本文选择适当  $\text{pH}$  值的底液和 Zincon 浓度, 确定了测定铜(Ⅱ)的浓度范围, 研究了产生铜波的条件. 应用该波测定了几种铝合金中的微量铜, 结果良好. 方法快速、简便, 稳定性及再现性均好. 用循环伏安法和单扫描示波极谱等方法研究了该波的性质.

## 实 验 部 分

### (一) 仪器与试剂

1. SJP-A 型示波极谱仪 (浙江丽水无线电厂), 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参

本文1985年12月6日收到.

比电极。滴汞电极为阴极。

2. 883型笔录式极谱仪。
3. pHs-2型酸度计。
4. 铜标准溶液(1mg/ml), 临用时按需要稀释。
5. 醋酸铵溶液 1M水溶液。
6. 丙三醇溶液 12%水溶液。
7. Zincon(上海试剂三厂)溶液  $4 \times 10^{-3}M$ , 临用时按需要稀释。
8. 亚硫酸钠溶液 20%水溶液, 临用时新配制。

所用试剂均为分析纯。

## (二) 试验方法

准确吸取一定量铜(Ⅱ)标准溶液于25毫升容量瓶中, 加入1M  $NH_4AC$ 溶液5毫升, 12%丙三醇5毫升,  $1 \times 10^{-3}M$  Zincon溶液1.0毫升和20% $Na_2SO_3$ 溶液1毫升, 用水稀释至刻度, 摇匀。在示波极谱仪上原点电位-0.30v(vs, SCE), 记录波高。

## 结果与讨论

### (一) 底液条件的选择

铜(Ⅱ)在 $NH_4AC$ -丙三醇底液中没有出现极谱波。 $4 \times 10^{-5}$  Zincon 在该体系中( $pH = 6.5-7.5$ )于-0.55V处有一良好的还原波, 加入铜后, 于-0.68V处产生一尖峰形的新波(图1)。 $p_1$ 为Zincon的还原波,  $p_2$ 为 $Cu(Ⅱ)$ -Zincon络合物的还原波, 其峰电流与铜(Ⅱ)浓度在一定范围内成线性关系, 因此可作为示波极谱法测定微量铜的依据。

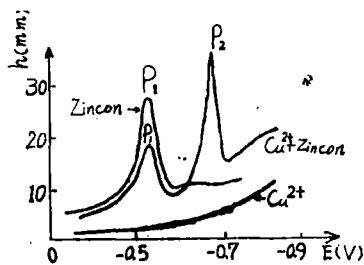


图1  $Cu^{2+}$ , Zin,  $Cu^{2+} + Zincon$   
示波极谱图

#### 1. 酸度对峰高的影响:

按上述试验方法, 在不同pH值(分别用冰醋酸和浓氨水调节试液的酸度)下, 测定其峰高。结果表明,  $pH < 5$ 时观察不到络合物的催化波, 随着pH的增加, 开始出现催化波, 在 $pH = 6.5-8.5$ 之间峰电流达到恒定的最大值, 峰形尖。 $pH > 8.5$ 后波形开始变钝, 跨度大, 峰电流下降(图2)。可见, 具有电极活性的 $Cu(Ⅱ)$ -Zincon络合物的最适酸度为

$pH = 6.5-8.5$ 。本文选择 $pH = 6.5-7.5$ 的底液作为测定铜的酸度, 这只要在 $NH_4AC$ -丙三醇底液中加入少量的 $Na_2SO_3$ 溶液即可达到要求。同时由于 $Na_2SO_3$ 的加入使波形变佳、基线更平。实验证明, 20% $Na_2SO_3$ 溶液用量从0.5—2毫升/25毫升之间峰高稳定不变。本实验选用20% $Na_2SO_3$ 溶液1毫升/25毫升。

#### 2. 醋酸铵用量对峰高的影响:

按上述试验方法, 改变醋酸铵溶液的用量测其峰高, 所得结果见图 2。由图 2 可知,

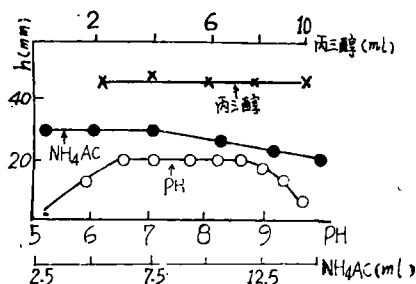


图 2 酸度、 $\text{NH}_4\text{AC}$ 及丙三醇对峰高的影响

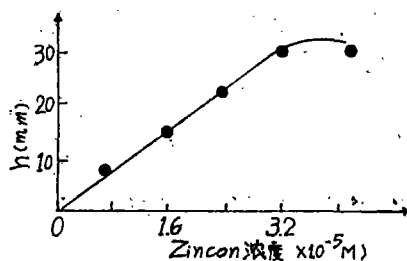


图 3 Zincon浓度的选择

1 M  $\text{NH}_4\text{AC}$  溶液用量在 2.5—7.5 毫升/25 毫升之间 Cu-Zincon 络合物的峰高恒定不变。本实验选用 1 M  $\text{NH}_4\text{AC}$  溶液 5 毫升/25 毫升。

### 3. 丙三醇用量对峰高的影响:

按上述试验方法, 改变丙三醇溶液的用量测其峰高, 结果见图 2。可见, 丙三醇用量的增减对峰电流无影响。为了抑制金属离子的水解, 本实验选用 12% 丙三醇溶液 5 毫升/25 毫升。

### 4. Zincon 溶液用量的选择:

Zincon 在该体系中于  $-0.55\text{V}$  处出现一还原波, 其峰高随 Zincon 浓度的增加而增高。当达到  $3.2 \times 10^{-5}\text{M}$  后, 峰高基本保持不变, 曲线出现平台 (图 3)。考虑到 Zincon 浓度继续增大后, 于  $-0.63\text{V}$  处会出现第二个小波, 该波与  $\text{Cu-Zincon}$  络合物的波 ( $E_p = -0.68\text{V}$ ) 靠近, 影响铜波测定, 因此, 试剂用量不宜太大, 本实验选用 Zincon 浓度为  $4 \times 10^{-5}\text{M}$ , 即选用  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  Zincon 溶液 1.0 毫升/25 毫升。

选定底液条件为: 0.2M  $\text{NH}_4\text{AC}$ -2.4% 丙三醇-0.8%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $4 \times 10^{-5}\text{M}$  Zincon。

## (二) 络合物的稳定性

取 5 微克铜的标准溶液于 25 毫升容量瓶中, 用已选定的条件, 按上述试验方法, 在不同时间内测其峰电流。结果表明, 在室温下溶液放置 5 分钟到 4 小时, 峰高仍稳定不变。

## (三) 线性范围

在上述确定的条件下, 按试验方法, 铜 (II) 浓度在  $6.5 \times 10^{-8}$ — $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$  范围内, 峰高与浓度有良好的线性关系, 且通过坐标原点。低至  $3.8 \times 10^{-8}\text{M}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  仍能检出。

## (四) 共存离子的影响

对一些常见元素的干扰实验表明, 在 25 毫升溶液中  $400\mu\text{g Al}^{3+}$ ,  $300\mu\text{g Si}$ ,  $200\mu\text{g Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , P 等对  $10\mu\text{g}$  铜的吸附波没有影响 (以上元素未做最高允许量), 下列元素对  $10\mu\text{g}$  铜的最高允许共存量为:  $\text{Sn}^{4+}$   $6\mu\text{g}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$   $4\mu\text{g}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$   $30\mu\text{g}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$   $25\mu\text{g}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   $10\mu\text{g}$ ,  $\text{Co}^{2+}$   $10\mu\text{g}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$   $250\mu\text{g}$ 。另外, 大量  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  不干扰测定。

## (五) 铜 (II) -Zincon 极谱波的性质

1. 波高与汞柱高度的关系:

在 25—50 厘米之间改变汞柱高度, 波高与汞柱高度成线性关系, 符合吸附电流公式:  $i_a = \cdot Kh$ . 说明此还原波具有吸附性质.

2. 温度对峰高的影响:

在 30℃—40℃ 范围内, 平均温度系数为 +0.95%/℃, 当温度高于 40℃ 时, 温度系数出现负值. 说明温度高对吸附不利, 符合吸附波的一般特征.

3. 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)	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6
峰高 h (mm)	24	22	20	18

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的量也越多所致.

4. 毛细管电荷曲线:

毛细管电荷曲线如图 4 所示. 在底液中加入 Zincon 或 Cu-Zincon 的溶液, 其表面张力明显降低, 而且在相应还原波的电位附近出现鼓包以及零点电位的负移, 说明 Zincon 和 Cu-Zincon 络合物均能在电极上以阴离子状态被吸附的.

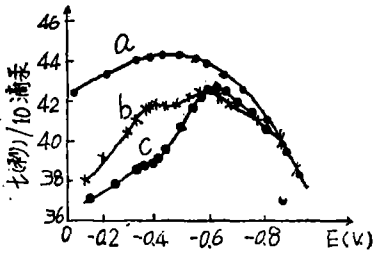


图 4 毛细管电荷曲线

a—0.2MNH<sub>4</sub>AC-2.4%丙三醇0.8%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,  
b—a+4×10<sup>-5</sup>M Zincon  
c—b+9×10<sup>-5</sup>M Cn<sup>2+</sup>

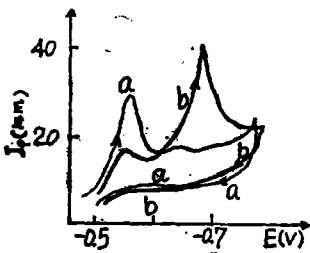


图 5 循环伏安图

a—底液+4.0×10<sup>-5</sup>M Zincon  
b—a+4.3×10<sup>-5</sup>MCu<sup>2+</sup>

5. 表面活性物质对波高的影响

实验表明, 较高浓度的表面活性剂对铜络合物的峰高有抑制作用, 如0.004%的十二烷基磺酸钠使峰高降低20%, 0.016%的动物胶使峰高降低10%.

### 6. 循环伏安图:

在82-1型新示波伏安仪上,三电极系统,以饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度为350mv/sec,结果如图5所示。

由图可见,Cu-Zincon的阴极支与Zincon的有显著区别,在-0.68V处出现一新的阴极波,它对应于单扫描极谱上-0.68V时的络合物极谱波。Cu-Zincon络合物的阴极支并未出现新的氧化峰。我们认为-0.68V处阴极波是由于Cu-Zincon络合物在电极上吸附,络合物中的配位体Zincon在电极上还原所产生的络合物吸附波。

### (六) 络合物的组成

分别吸取 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 的Zincon 0.4、0.6、0.8、1.2、1.4、1.6 毫升于6只25毫升容量瓶中,加入2.5 $\mu\text{g}$ 的铜标准溶液,按上述试验方法测其峰高。据文[7]提出的处理方法,绘制 $\frac{1}{i} - \frac{1}{[R]^n}$ 曲线( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),能获得直线的 $n$ 值即为络合物的组成比。

实验得知,当 $n = 1$ 时,铜络合物的 $\frac{1}{i} - \frac{1}{[R]}$ 为一直线,如图6所示。因此可以确定络合物的组成比为1:1。这与文[8]报导的用分光光度法所测结果相同。

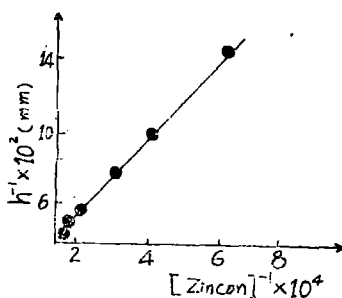


图 6  $i^{-1}$ 与 $[\text{Zincon}]^{-1}$ 的关系

### (七) 络合物荷电性试验

按试验方法得到的 Cu-Zincon 溶液分别通过阳、阴离子交换树脂,结果见表2。

表 2 络合物荷电性试验

离子交换树脂	交 换 前		交 换 后	
	$h$ (mm)	溶液颜色	$h$ (mm)	溶液颜色
#717阴离子交换树脂	7.0	兰	峰消失	无
#732阳离子交换树脂	7.0	兰	7.0	兰

可见铜和Zincon生成的络合物,在本体系溶液中为荷负电的组成比为1:1的络阴离子。

八 铝合金标准样品的分析

按被测元素含量高低称取一定量试样于50毫升烧杯中，缓慢加入盐酸(1+1)12毫升，待激烈反应停止后，滴加过氧化氢1毫升，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250毫升，摇匀。

吸取适量的上述试液于25毫升容量瓶中，按上述试验方法定容。用标准加入法测定铜的含量，结果见表3。

表3 试样分析的结果对照(%)

项 目	样 品 名 称		
	铝合金 LD <sub>2</sub>	*铸造铝合金 ZL <sub>9</sub>	铝合金LY <sub>16</sub>
标准含量	0.49	1.52	6.31
本法测定结果	0.48(×4)	1.54, 1.52(×2),	6.31(×2),
	0.47	1.46, 1.55	6.32, 6.48, 6.41
平均值	0.48	1.52	6.37
标准偏差	0.014	0.035	0.076
变动系数	2.9	2.3	1.2
相对误差	-2.0	0	+0.9

• 高硅试样溶解定容后干过滤，吸取一定量滤液进行测定。

由表3可以看出，本方法用于上述几类铝合金中微量铜的测定，均能获得满意的结果。

参 考 文 献

〔1〕岩石矿物分析编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，(1974)，359。  
〔2〕T. J. Kadsuo, Chem. Soc. Japan Chem. Soc., 67 (1964), 1200。  
〔3〕沈乃葵、赵化章，蚌埠医学院学报，5 (1980)，27。  
〔4〕J. T. Muall, L. K. Daus, T. M. Stearnng, Anal. Chem., 30 (1958)，1345。  
〔5〕孙淑媛，分析试验室，4 (1985)，32。  
〔6〕林逸兰、蔡素拉，1981年电分析化学学术会议论文集，(待发表)。  
〔7〕高小霞、姚修仁，铂族元素的极谱催化波，科学出版社，(1977)，122。  
〔8〕杭州大学化学系分析化学教研室编，分析化学手册(第三分册)电化学分析与光学分析，化学工业出版社，(1983)，468。

## The polarographic Adsorptive Wave of Copper(II)- Zincon Complex and Its Application

Lin Yilan     Cai Sula

### Abstract

In the solution of  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  Zincon- $0.2 \text{M}$   $\text{NH}_4\text{AC}$ - $2.4\%$  glycerin, copper(II)-Zincon complex has a sensitive polarographic adsorptive wave, as shown by single sweep polarography. The peak potential of this wave appears at  $-0.68 \text{V}$  (vs. SCE). A linear relationship between peak current and the concentration of Cu holds in the range of  $6.5 \times 10^{-8}$ — $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ . The limit of detection for Cu is  $3.8 \times 10^{-8} \text{M}$ . This method has been applied successively to the determination of Cu in aluminium alloy.

The properties of this wave have been studied and discussed. The complexing ratio of the complex has been determined to be 1:1.