

锡-BPHA络合物极谱吸附波及其应用

雷淑贞 林逸兰

(应用化学系)

摘 要

在 $\text{pH} = 5$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC}$ 溶液中,锡-BPHA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 $-0.72\text{V}(\text{VS.SCE})$,峰电流与锡浓度在 $1.7 \times 10^{-8} \sim 3.4 \times 10^{-7}\text{ M}$ 范围内呈线性关系,其检测限为 $3.0 \times 10^{-7}\text{ M}$,应用于青铜中锡的测定,结果良好,对极谱波的性质进行了讨论。

锡的极谱分析现状文献^[1]曾作了较详细的介绍,而铅的干扰常常较为严重。有关锡的催化极谱测定也已有一些报导^[2-4],但用BPHA(N -苯甲酰- N -苯基羟胺即钼试剂)作为络合剂极谱测定锡迄今未见报道。我们发现BPHA在 $\text{pH} = 5.0 \sim 6.5$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC-HAC}$ 溶液中没有出现极谱波,但加入锡(IV)后产生一灵敏的 Sn-BPHA 络合物的极谱吸附波,其峰电位为 $-0.72\text{V}(\text{VS.SCE,下同})$,而铅波的峰电位为 -0.43 V 左右,不干扰测定。本文研究了产生 Sn-BPHA 络合物极谱波的条件,应用本体系测定了青铜中的锡,精密度和回收率均令人满意,并研究了该波的性质。

一、实验部分

1、仪器与试剂

JP-1A型示波极谱仪;

三电极系统:滴汞电极为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝作为辅助电极。

pHS-2型酸度计。

锡标准溶液: $100\mu\text{g/ml}$ 用时按需要用 $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 稀释至所需浓度。

$1\text{ M NH}_4\text{AC}$ 溶液(用HAC调节至 $\text{pH} = 6$)。

0.1% BPHA(上海试剂一厂): 将 0.1g 的BPHA溶于 100ml 50% 的甲醇溶液中。

所用试剂均为分析纯。

2、试验方法

准确吸取一定量锡(IV)标准溶液于 25ml 容量瓶中,加入 0.1% BPHA 2.0ml ,用 $\text{pH} = 6$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC}$ 溶液稀释至刻度,摇匀。在示波极谱仪上原点电位 -0.50V 记录波高。

本文1987年3月31日收到

二、结果与讨论

1、底液条件的选择

BPHA在 $\text{pH}=6$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC}$ 底液中没有出现极谱波。锡在该底液中于 -0.62 V 处有一极谱波，加入BPHA后 -0.62 V 处的极谱波消失，于 -0.72 V 处产生一个较原锡波高数倍的尖峰形的新波(图1)。P₁为锡的还原波，P₂为Sn-BPHA络合物的还原波，其峰电流与锡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锡的依据。

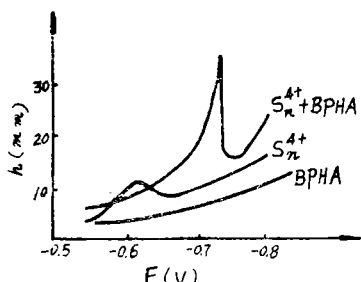


图1 BPHA Sn^{4+} $\text{Sn}^{4+} + \text{BPHA}$ 示波极谱图

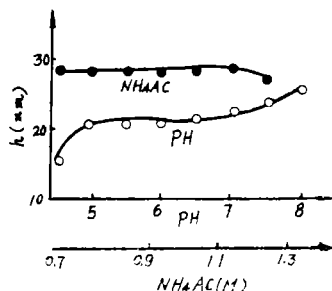


图2 酸度、 NH_4AC 浓度对峰高的影响

(1) 溶液酸度对峰高的影响:

按上述试验方法，在不同 pH 值(分别用醋酸和浓氨水调节溶液的酸度)下测定峰高。由图2可见，在 $\text{pH}=5.0-6.5$ 间峰电流趋于稳定值。本实验采用 $\text{pH}=6$ 的 NH_4AC 溶液作测锡的底液。

(2) 醋酸铵溶液用量对峰高的影响:

按上述试验方法，改变 $\text{NH}_4\text{AC}(\text{pH}=6)$ 溶液的用量，所得结果见图2，由图2可知， $\text{pH}=6$ 的 NH_4AC 浓度在 $0.7-1.2\text{ M}$ 之间 Sn-BPHA 络合物的峰高恒定不变。本实验选用 $\text{pH}=6$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC}$ 为底液。

(3) BPHA 溶液用量的选择:

吸取 $100\mu\text{g}$ 锡标准溶液于 25 ml 容量瓶中，按上述试验方法，改变 0.1% BPHA 甲醇溶液的用量测其峰高，结果如图3所示。由图可见， 0.1% BPHA 用量在 1.5 ml 以后，峰电流基本保持不变，本实验选用 25 ml 试液中含 0.1% BPHA 甲醇溶液 2.0 ml 。

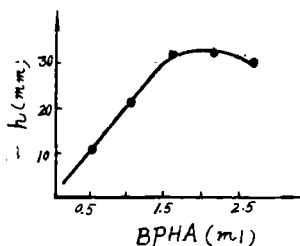


图3 BPHA 用量的选择

根据以上实验，选定底液的条件是： $\text{pH}=6$ 的 $1\text{ M NH}_4\text{AC}-0.008\%$ BPHA。

2、峰高稳定性试验

取 $100\mu\text{g}$ 锡的标准溶液于 25 ml 容量瓶中，用已选定的条件，按上述试验方法，放置不同时间测定峰电流。结果表明，在室温下峰高的稳定性不是太令人满意的。在 10 min 内峰高稳定不变，这就要求加完各种试剂后于 10 min 内测

定完毕。

3、线性范围

在上述确定的条件下,按试验方法,锡浓度在 $1.7 \times 10^{-6} \sim 3.4 \times 10^{-5} M$ 范围内,峰高与浓度有良好的线性关系,低至 $3.0 \times 10^{-7} M$ 的锡仍能检定。

4、共存离子的影响

实验表明,在 25ml 溶液中 $100 \mu g$ Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 As^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 SiO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 对 25 μg 的锡波没有影响。铅波的峰电位与锡波的相差大于 200mV 不干扰测定。镉波与锡波靠近仅差 4mV 左右干扰严重。

5、锡-BPHA板谱波的性质

(1) 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 BPHA 或 Sn-BPHA 的溶液,其表面张力明显降低,表明滴汞电极表面对 BPHA 以及 Sn-BPHA 络合物均有很强的吸附作用。而且由于锡的加入电毛细管曲线在 -0.70V 附近出现鼓包,这正好与相应络合物还原波电位对应。

(2) 温度对峰高的影响:

在 20—50℃ 范围内,平均温度系数为 $+1.1\%/^{\circ}C$, 50℃—60℃ 时为 0, 高于 60℃ 时出现负值, 60—70℃ 范围内平均温度系数为 $-2.4\%/^{\circ}C$, 说明温度高对吸附不利,有着明显的脱附现象,符合吸附波的特点。

(3) 起始扫描电位对峰高的影响:

在不同的起始电位下,测定峰高,结果表明,起始扫描电位越正,峰越高,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) 表面活性物质对波高的影响:

表面活性物质对 Sn-BPHA 络合物的峰高有明显的抑制作用。当聚乙烯醇含量在 0.004% 时,锡波降低了 36%。当动物胶含量在 0.004% 时,锡波降低了 73%,说明该体系的催化波具有一定的吸附性质。

从上述实验得知,在 -0.72V 处出现的正比于锡浓度的灵敏的极谱波,是 Sn/BPHA 络合物产生的。通过温度和表面活性剂等对峰高的影响实验,表明该波具有吸附的性质。

6、青铜合金样品的分析

(1) 青铜合金中锡的测定:

称取试样 0.1000g,加入浓盐酸 5 ml,过氧化氢 2 ml,加热使样品溶解,煮沸除去剩余的过氧化氢,冷却,于容量瓶中用 4 N 硫酸稀释至 100ml,摇匀。

吸取上述溶液 2.0ml 于 50ml 容量瓶中,加入 0.1% BPHA 4.0ml,用 pH=6 的 1 M NH_4AC 溶液稀释至刻度,摇匀。用标准加入法测定锡的含量,结果见表 1。

(2) 回收试验:

称取一定量试样于 50ml 烧杯中,加入一定量的锡标准溶液,按上述试样分析的方法溶解

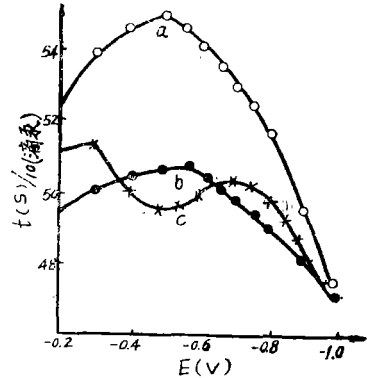


图4 毛细管电荷曲线
a—pH=6的1 M NH_4AC -HAC
溶液; b—a+0.008% BPHA;
c—b+100 μg Sn(IV)

并定容于100ml容量瓶中,以下操作同样品分析。回收试验结果见表2。

表1 试样分析结果

项 目	试 样 名 称		
	青 铜 合 金		
本法测定结果Sn(%)	6.47(×3),	6.50(×3),	6.51(×2),
	6.49(×4),	6.57(×2),	6.56
平 均 值 (%)	6.51		
标 准 偏 差 (%)	0.024		
变 动 系 数	0.37		

表2 锡的回收试验

项 目	样 品 名 称					
	青 铜 合 金					
平 行 样 号	1		2		3	
取 样 量 (mg)	1.864		1.868		1.866	
加入量Sn (μg)	0	60.0	0	12.0	0	36.0
测得Sn量 (μg)	121.20	181.80	121.42	133.28	121.29	157.26
回收Sn量 (μg)	60.60		11.86		35.97	
回 收 率 (%)	101		98.8		99.9	

参 考 文 献

- 〔1〕郑森芳,锡的极谱分析现状,分析试验室,1(1984),41.
- 〔2〕崔木森、田维芳,微量锡的示波极谱测定,分析化学,3(1984),238.
- 〔3〕梁璧辉、滕济光、胡智治,矿石中微量锡的催化极谱测定,理化检验,1(1984),28.
- 〔4〕杨银川,钨矿及其他矿石中Sn的余波极谱测定,分析试验室,5(1984),34.

The Polarographic adsorptive Wave of Sn-BPHA Complex and Its Application

Lei Shuzhen Lin Yilan

Abstract

As shown by a single scanning polarography, Sn-BPHA complex in the solution of $1M$ NH_4AC ($pH=6$) reveals a single sensitive polarographic adsorptive wave.

It has a peak potential of $-0.72V(VS.SCE)$. A linear relationship holds between its peak current and the concentration of Sn in the range of $1.7 \times 10^{-6} - 3.4 \times 10^{-5}M$. It has been applied successfully to the determination of Sn in bronze, with a detection limit of $3.0 \times 10^{-7}M$ Sn.

Its properties are discussed in this paper.