

铅(Ⅱ)-Tiron 络合物极谱吸附波研究

蔡素拉 林逸兰

(应用化学系)

摘要 在0.56mol/L NaAc—0.04% Tiron 溶液中,铅(Ⅱ)与 Tiron 产生的络合物,在单扫描示波仪上可观察到一灵敏的极谱导数波,其峰电位为 -0.49V (vs. SCE),峰电流与铅浓度在 $7.7 \times 10^{-8} - 6.8 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ 范围内成线性关系,检测限为 $3.8 \times 10^{-8}\text{mol/L}$.应用该波测定了铜合金中的微量铅,结果良好,精密度和准确度均较满意.本文研究了形成铅-Tiron 络合物吸附波的条件,探讨了波的性质,用极谱法测定出其络合比为1:1.

关键词 铅,钛铁试剂,铜合金,示波极谱法

0 前言

近年来陆续见到利用铅的催化波进行示波极谱法测定铅的报道^[1-5],以及应用于钢铁、矿石、环境水样、酒中微量铅和大气中铅尘的测定等. Tiron(1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠又称钛铁试剂)在分析化学中用作某金属离子光度测定的显色剂或容量分析的滴定剂虽有报道^[6-7],但在电化学分析上的应用尚少^[8-9],用作络合剂极谱测定铅则未见报导.我们通过试验发现 Tiron 在 NaAc 溶液中没有极谱波出现,而铅在 NaAc 溶液中于 -0.40V (vs. SCE,下同)有一明晰的极谱导数波,将两种溶液以等体积并匀,在 -0.40V 处的极谱波消失, -0.49V 处则展示出一个较原铅波高数倍的新波(见图1),其峰高与铅浓度在 $7.7 \times 10^{-8} - 6.8 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检测限为 $3.8 \times 10^{-8}\text{mol/L}$.本文研究了铅(Ⅱ)在 NaAc-Tiron 体系中产生催化波的最佳条件及催化波的特征,用极谱法测定出其络合比为1:1,应用该波测定了铜合金中的微量铅,结果良好,精密度与准确度均较满意.

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.

本文1990-05-02收到.

Tiron(广州化学试剂厂),1%水溶液;铅标准溶液:称取0.5000g纯金属铅加入 HNO_3 (1+1)5ml溶解,加热除尽 NO_2 ,用水稀释至500ml配制成每ml含1000 μg 的铅,临时时按需要稀释,所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法 吸取一定量铅标准溶液于25ml容量瓶中,加入7ml 2mol/L NaAc,1.0 ml 1%Tiron 溶液,用水定容,摇匀,在示波极谱仪上起始电位为-0.10V,记录导数极谱波高。

2 结果与讨论

在NaAc溶液中,铅(Ⅰ)-Tiron 络合物在单扫描示波极谱仪上于-0.49V处可观察到一灵敏的导数极谱波,峰电流与铅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铅的依据。

2.1 底液条件的选择

2.1.1 酸度对峰高的影响 按试验方法在不同pH值下测其峰高,实验表明,pH=7.3-8.4之间峰高达恒定的最大值,增加或降低溶液的pH值峰电流均迅速减小(图2),可见具有电极活性的pb(Ⅰ)-Tiron 络合物的最适酸度为:pH=7.3-8.4 本实验选用一定浓度的NaAc溶液即可符合要求。

2.1.2 NaAc溶液用量的选择 按试验方法改变NaAc溶液的用量测其峰高,实验表明,2mol/L NaAc 用量在5.0-9.5ml之间峰高恒定不变,本实验选用7.0ml(图2)。

2.1.3 Tiron 溶液用量的选择 取10 μg 铅按试验方法加入不同量的1%Tiron 溶液测其峰高,实验表明,随Tiron 用量的增加峰高也增加,当1%Tiron 用量超过0.6ml后峰电流不再增加(图3),本实验选用1.0ml。

选定底液条件为:0.56mol/L NaAc-0.04%Tiron。

2.2 络合物的稳定性

温度保持在10-19℃间,用已选定的条件按试验方法在不同时间内测定峰高,结果表明,在24h内峰高仍稳定不变。

2.3 线性范围

在上述确定的条件下,按试验方法,铅(Ⅰ)浓度在 $7.7 \times 10^{-8} - 6.8 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 范围内峰高与浓度呈线性关系,低至 $3.8 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ 的铅(Ⅰ)仍能检出。

2.4 共存离子的影响

实验表明,在选定条件下于25ml溶液中,下列元素(μg 量): Mg^{2+} (100), PO_4^{3-} (100), Ba^{2+} ,

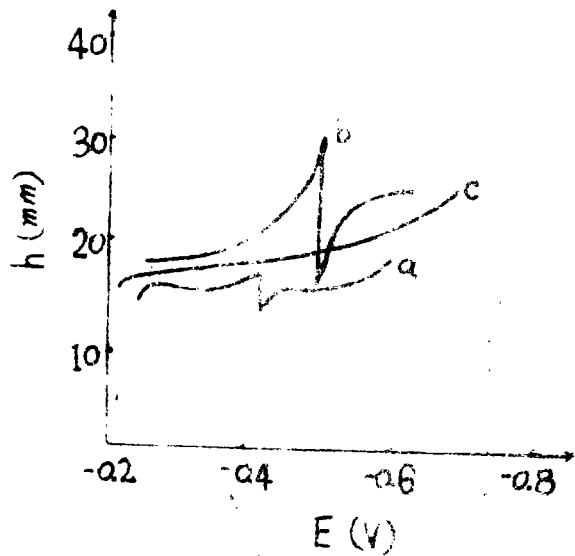


图1 Pb^{2+} - Pb^{2+} -Tiron 导数示波极谱图

a: $\text{Pb}^{2+} + 0.56 \text{mol/L NaAc}$

b: a+Tiron

c: Tiron+0.56mol/L NaAc

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} (50), Co^{2+} (10), Ni^{2+} , Sn^{4+} (5), PO_4^{3-} (1500) 等对 $10\mu\text{g}$ 铅的吸附液没有影响, 大量的 NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 不干扰测定.

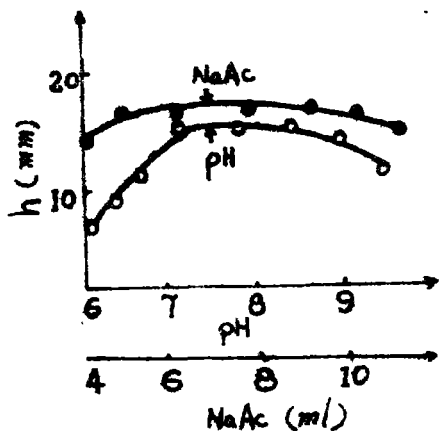


图2 酸度、NaAc 对峰高的影响

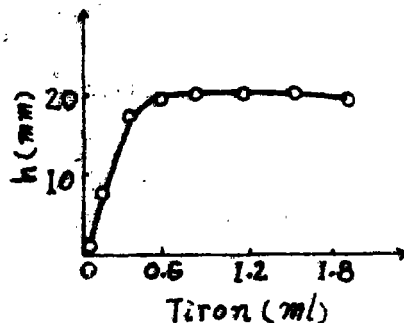


图3 Tiron 用量的选择

2.5 铅 Tiron 极谱波的性质

2.5.1 温度及表面活性物质对峰高的影响 在 $10-19^\circ\text{C}$ 范围内 pb -Tiron 峰高稳定不变大于 19°C 时温度系数出现负值, 峰电流明显下降, 所以本实验要求整个实验过程温度保持在 $10-19^\circ\text{C}$ 之间进行测定. 另外, 分别加入 0.0005% 的十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和聚乙烯醇, 使峰高分别降低约 66% 、 24% 和 32% , 表明该极谱波具有吸附特性.

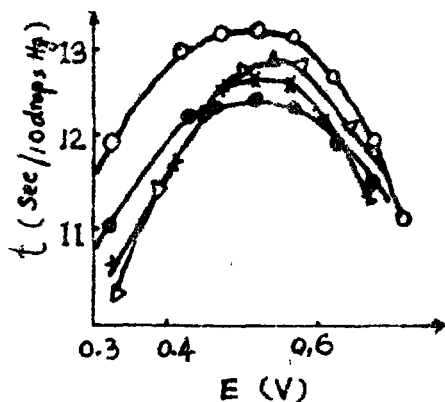


图4 电毛细管曲线

①— 0.56mol/L NaAc 溶液; ②—①+ pb^{2+} ;
③—①+ 0.04% Tiron; ④—③+ $2 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ pb^{2+}

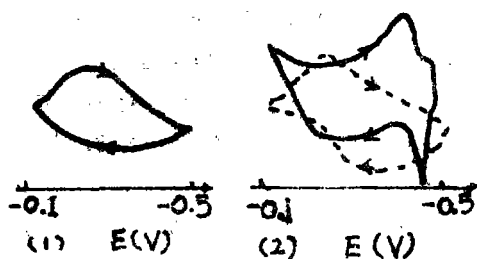


图5 循环伏安图

(a) $0.04 \times \text{Tiron} + 0.56\text{mol/L}$ NaAc;

(b) 虚线: $\text{pb}^{2+} + 0.56\text{mol/L}$ NaAc; 实线: $\text{pb}^{2+} + \text{(a)}$

2.5.2 电毛细管曲线 如图4所示, 由于滴汞表面对 Tiron 及 pb^{2+} -Tiron 的强烈吸附, 致使表

面张力明显降低,使滴汞滴下时间缩短.

2.5.3 起始扫描电位对峰高的影响 实验表明,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.

2.5.4 循环伏安图 在82-1型新示波伏安仪上得出循环伏安图,如图5所示.由图5可见,在0.56mol/L NaAc 介质中,Tiron 没有出现还原峰或氧化峰,有 Pb^{2+} 存在时阴极过程于-0.49V 处出现一个高且尖的还原峰,回扫时在其相近的电位也有一个低且圆的阳极峰.可见 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 的电极过程是不完全可逆的-0.49V 处的阴极峰对应于单扫描极谱上-0.49V 时 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 的极谱波,我们认为-0.49V 处的阴极峰是由 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 在电极上吸附络合物中的铅还原所致.

综上所述,可见,在 NaAc 溶液中, $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 的还原波为络合物吸附催化波.

2.6 电极活性络合物组成的测定

分别吸取0.1%Tiron 溶液4.0,5.0,6.0,7.0,8.0ml 于5只25ml 容量瓶中,加入含有10 μ g 铅的标准溶液,按试验方法测其峰高,据文献[10]提出的处理方法绘制(1/i)-(1/[R]ⁿ)曲线(n=1,2,3...),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,铅络合物的(1/i)-(1/[R]ⁿ)为一直线.因此,可以确定电极活性络合物的组成比为1:1.

2.7 络合物荷电性试验

按试验方法得到的 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 溶液,通过经 HCl 或 NaOH 再生后,又用 NaAc 淋洗的阳、阴离子交换树脂按取流速 0.1ml 后的流出液,测其峰高.实验得知,经过阳离子交换树脂前后 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 峰高不变,而通过阴离子交换树脂的 $Pb(Ⅰ)$ -Tiron 峰完全消失,可见 $Pb(Ⅰ)$ 与 Tiron 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.

2.8 测定例——铸造铜合金 ZH62标准样品的分析

2.8.1 分析步骤 准确称取0.1g 左右的铸造铜合金,用 HNO₃(1+2)加热,待完全溶解后蒸至湿盐状,稍冷,沿杯壁加入蒸馏水10ml,加热至沸趁热加入6mol/L NaOH10ml(边加边摇动烧杯),继续加热至沸,冷却至室温,连同沉淀移入50ml 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后用干滤纸迅速过滤滤液备用.吸取滤液5.0ml 用 NaOH、HCl 调试至 pH \approx 6,然后按试验方法定容,吸取该溶液15.0ml,以铜打底的铅标准溶液,用标准加入法或直接比较法求铅含量.

2.8.2 铜打底的铅标准溶液的配制 称取约0.5g 纯铜片,用硝酸(1+1)10ml 加热溶解,蒸至湿盐状,用水稀释至50ml,取该溶液5ml,加入铅标准液1.0ml(含铅1.0mg),加热,趁热加入6mol/L NaOH,以下手续同分析步骤,结果见表1.

表1 试样分析结果对照(%)

标准含量		分析结果		平均值	标准偏差	变动系数	相对误差
铸造铜合金 ZH62	0.071	标准加入法	0.0726($\times 2$)	0.0704	0.002	2.8	-0.8
			0.0694				
			0.0692				
			0.0683				
	直接比较法	0.0707	0.0718	0.001	1.8	+1.1	
		0.0725					
		0.0704					
		0.0717					
		0.0736					

参 考 文 献

- [1] 胡忠、肖文达,微量铅和镉的吸附催化极谱测定,分析化学,2(1980),103.
- [2] 张进才,钢铁中微量铅的示波极谱测定,理化检验,19,1(1983),25.
- [3] 王长发、赵藻藩,铜、铅—四(4—三甲按苯基)卟啉的极谱络合物极谱波,1987年电分析化学学术论文集(上),中国化学会、中国金属学会出版,C-28.
- [4] 严青云,酒中微量铅的导数示波极谱测定,分析化学,12,3(1984),239.
- [5] 曾泳淮、梁利芳,铈—铜铁试剂络合吸附波的研究,1987年电分析化学学术会议论文集(上),中国化学会、中国金属学会出版,C-66.
- [6] 王修林、周伯劲,铈铁试剂及其在分析化学中的应用,冶金分析,5(1984),50.
- [7] Budesinsky, B. W. and Keith, E. C., *Chelates in Analytical Chemistry*, Ed By Flaschka, New York, 5, (1976), 183—192.
- [8] 魏显有,铜—铈铁试剂络合物的极谱催化波,分析化学,11,6,(1983),448.
- [9] 魏显有,铈—铈铁试剂络合物的极谱吸附催化波及其在矿石分析中的应用,分析化学,11,8,(1983),619.
- [10] 高小霞、姚修仁,铂族元素的极谱催化波,科学出版社,(1977),122.

A Study on the Polarographic Adsorption Wave of Lead (II)-Tiron

Cai Sula Lin Yilan

(Department of Applied Chemistry)

Abstract In the solution of 0.56 mol/L NaAc — 0.04% Tiron, lead(II)-Tiron complex shows a sensitive adsorption wave as observed by single sweep polarography. This derivative wave shows a peak potential at -0.49V (vs. SCE). Its peak current bears a linear relationship with the concentration of Pb(II) in the range of $7.7 \times 10^{-8} - 6.8 \times 10^{-6}$ mol/L. The limit of detection for Pb(II) lies in 3.8×10^{-8} mol/L. The application of this wave to the determination of trace Pb copper alloy has yielded results with fairly satisfactory precision in and accuracy. Various conditions underlying the formation of adsorption wave of Pb(II)-Tiron complex are studied and its properties are discussed. The complexation ratio is determined to be 1:1.

Key word Lead, Tiron, copper alloys, oscillographic polarography