

Pb(Ⅱ)-Cup 络合物导数极谱波研究*

庄秀润 岑传铨

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 在 pH 为 5~6 的 HAc-六次甲基四胺溶液中, Pb(Ⅱ) 与铜铁试剂产生的络合物在单扫描示波极谱仪上可观察到一灵敏的导数极谱波, 其峰电位为 -0.64 V(VS, SCE) , 峰电流与铅浓度在 $9.6 \times 10^{-8} \sim 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内成线性关系, 检测限为 $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用以测定铅锌矿中铅的结果良好. 同时研究了形成铅-铜铁试剂络合物吸附波的条件和性质, 并用极谱法测定其络合比为 1:1.

关键词 示波极谱法 铅(Ⅱ), 铜铁试剂,

分类号 O 657.14

铜铁试剂(Cup)作为络合剂用于极谱测定难于电极还原的金属离子^[1~2]和铅离子, 如在 Cup-NH₄Ac-HAc-TEA 或 Cup-NH₃-NH₄Cl 的体系中, 测定海水或红树林中痕量铅的含量, 而对波的性质及络合物组成的测定却未见试验和报道. 本文研究了铅与 Cup 的新催化波体系. 在 Cup-HAc-六次甲基四胺(pH 为 5~6)的新体系中, 对波的性质及络合物的组成进行试验和探讨, 建立了利用该波对铅锌矿中的的铅含量进行测定的方法, 其灵敏度和选择性良好, 结果满意.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 SJP-1 型示波极谱仪; 三电极体系(滴汞电极为阴极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为辅助电极); PHS-3 型酸度计.

1.1.2 试剂 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜铁试剂(Cup); $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六次甲基四胺; 铅标准溶液: 称取 0.500 g 纯金属铅(纯度 99.99%)加入 HNO₃(1:1) 5.0 mL 溶解, 加热除尽 NO₂, 用水稀释至 500 mL 配成 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅标准贮备液. 所用试剂均为分析纯.

1.2 试验方法

吸取一定量的铅标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 加 1.0 mL HAc(1:1); 7.0 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六次甲基四胺和 1.0 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cup. 用水定容, 摇匀, 在示波极谱仪上以起始电位为 -0.40 V(VS, SCE) , 下同)记录导数极谱波高.

* 本文 1994-09-29 收到

2 结果与讨论

在 HAc-六次甲基四胺(pH 为 5~6)介质中, Pb^{2+} 与 Cup 分别在 -0.40 V 和 -0.50 V 处有一明晰的极谱导数波. 将两种溶液按等体积混合均匀, 则在 -0.40 V 处的 Pb^{2+} 波消失, 于 -6.4 V 处展示一个较原 Pb^{2+} 波高约 4.6 倍, 比原 Cup 波约高 5.2 倍的新波(图 1), 图中 P_1, P_2, P_3 分别为 Pb^{2+} , Cup, Pb(Ⅰ)-Cup 的还原波. 其峰电流与 Pb^{2+} 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 Pb^{2+} 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 在 5~6 之间峰高达到恒定最大值. 本实验选用 HAc(1:1) 1.0 mL, 加入一定量的六次甲基四胺溶液即可符合要求.

2.2.2 六次甲基四胺的用量对峰高的影响 按试验方法, 改变六次甲基四胺的用量测其峰高. 实验表明, $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六次甲基四胺用量在 5~10 mL 之间, 峰高恒定不变. 本实验选用 7.0 mL.

2.1.3 Cup 溶液用量的选择 取 $5.0\text{ }\mu\text{g Pb}^{2+}$ 按试验方法加入不同量的 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cup 溶液, 测其峰高. 实验表明, 随着 Cup 用量的增加峰高也增加, 当 Cup 用量超过 0.7 mL 后, 峰高不再增加. 本实验选用 1.0 mL 的 HAc(1:1), 7.0 mL $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六次甲基四胺, $1.0\text{ mL } 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cup, 并用蒸馏水定容至 25.0 mL.

2.2 络合物的稳定性

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 24 h 内峰高仍稳定不变.

2.3 线性范围和检测下限

在上述确定的条件下, Pb^{2+} 浓度在 $9.6 \times 10^{-8} \sim 5.8 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内峰高与浓度呈线性关系, 低至 $1.9 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Pb^{2+} 仍能检出.

2.4 共存离子的影响

实验表明, 在 25 mL 溶液中含有 $10\text{ }\mu\text{g Pb}^{2+}$ 时, 下列离子的最高允许量为: 2.5 mg Ca^{2+} , 5.0 mg Cu^{2+} , 5.0 mg Mg^{2+} , 1.0 mg Cr^{3+} , 0.5 mg Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} 各 $50\text{ }\mu\text{g}$. 而存在大量的 Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} 不影响实验结果.

2.5 Pb(Ⅰ)-Cup 极谱波性质的探讨

2.5.1 温度及表面活性物质的影响 Pb(Ⅰ)-Cup 的平均温度系数在 $5 \sim 15^\circ\text{C}$ 范围内为 $+0.009(\%) \cdot (^\circ\text{C})^{-1}$, 在 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ 范围内, 其峰高稳定不变, 大于 45°C 时便出现负值, 其中在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内为 $-0.02(\%) \cdot (^\circ\text{C})^{-1}$. 加入少量 PVA 或动物胶均使峰高严重降低, 这表明极谱波具有吸附特性.

2.5.2 电毛细曲线 由于滴汞表面对 Cup, Pb(Ⅰ)-Cup 的强烈吸附, 致使其表面张力明显降

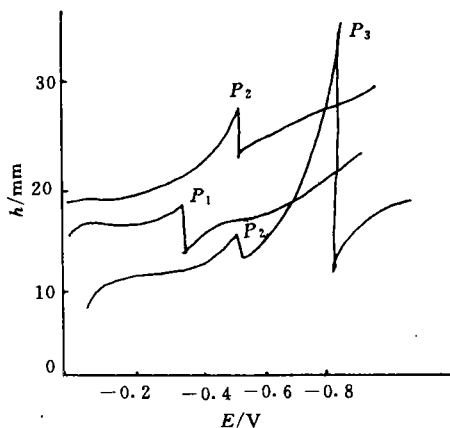


图1 Pb^{2+} , Cup, Pb-Cup 的示波极谱图

低和滴下时间 t (每滴下 10 滴 Hg) 缩短 (图 2)。

2.5.3 起始扫描电位对峰高的影响 结果见表 1。实验表明, 起始扫描电位 (原点电位 E_0) 越正, 峰高 (h) 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。

由上可知, 在 -0.64 V 处的 $\text{Pb(I)}-\text{Cup}$ 极谱波具有吸附性质, 属于络合吸附波。

表 1 扫描电位对峰高的影响

E_0/V	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5
h/mm	37	34	31	29

2.6 络合物的组成

分别吸取 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cup 各 4.0 mL, 5.0 mL, 6.0 mL, 7.0 mL 和 8.0 mL, 置于 5 只 25 mL 的容量瓶中。加入 $10\text{ }\mu\text{g}$ 的铅标准溶液, 按试验方法测其峰高。据文[3]的直线法测定, 绘制 $i^{-1}-[R]^{-n}$ 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, $\text{Pb(I)}-\text{Cup}$ 络合物的 $i^{-1}-[R]^{-1}$ 为一直线, 如图 3 所示 (图中的 h 与 i 相当)。因此, 可以确定该络合物的组成比为 1:1。

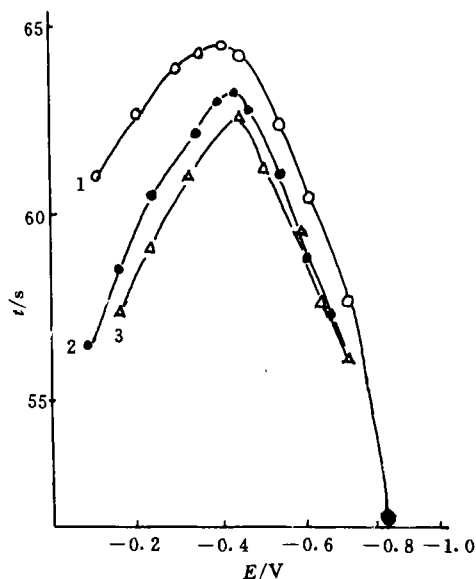


图 2 电毛细曲线图

1 为 HAC-六次甲基四胺 ($\text{pH}=5\sim 6$);

2 为 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cup + 曲线 1;

3 为 $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ + 曲线 2

2.7 铅锌矿样品的分析

按被测元素含量高低称取一定量试样于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL HNO_3 (1:2) 加热溶解。完全溶解后, 继续加热赶尽含 N 的氧化物, 并蒸至约剩 3~5 mL, 冷却, 稀释至 50 mL, 摇匀。吸取适量的上述溶液于 25 mL 容量瓶中, 按试验方法和直接比较法计算铅的含量, 结果见表 2。

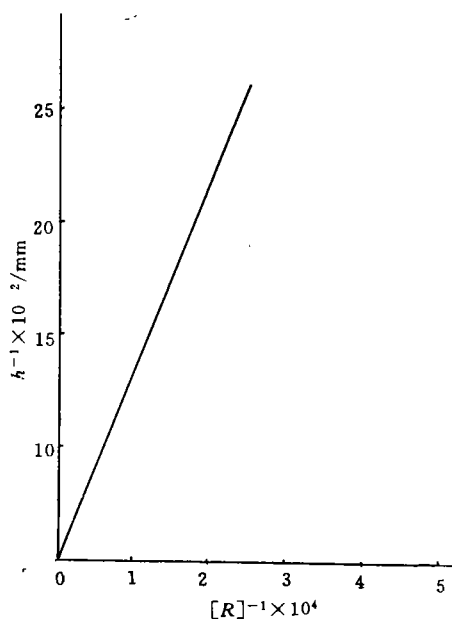


图 3 h^{-1} 与 $[R]^{-1}$ 的关系

铅标液的配制可用铅锌矿的管理样(闽东南地质避供样),按上述试样分析方法溶解,配制成每升含已知铅量 X 的标准溶液然后,与试样进行比较,并求其测定,平均值 $\bar{X}_{\text{测}}$,标准偏差 S 及变异系数 CV ,结果见表 2.

表 2 试样分析结果

样品编号	$X/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\bar{X}_{\text{测}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$S/(\%)$	$CV/(\%)$
8706976	0.070	0.070	0.007	0.48
8716957	0.259	0.25835	0.025	0.46

3 结束语

实验证明,Pb²⁺与 Cup 形成了 1 : 1 的络合物,它能产生灵敏的导数极谱波. 经各种实验确证,此极谱波是一种络合物的吸附波. 利用本文建立的 Cup-HAc-六次甲基四胺(pH 为 5~6)的新体系,测定铅锌矿中的铅,方法简单,灵敏度和选择性均较满意.

参 考 文 献

1 姚修仁,周继兴,尹 明. 钪铈钽稀土元素的极谱吸附催化波研究. 分析化学,1981,9(1):22~26
2 张淑云,徐克莉. 镓-铜铁试剂络合物的极谱催化波. 高等学校化学学报,1983,4(4):449~452
3 高小霞,姚修仁. 铂族元素的极谱催化波. 北京:科学出版社,1977. 122~127

A Study of the Derivative Polarographic Wave
of Pb(Ⅱ)-Cup Complex
Zhuang Xiurun Cen Chuanquan

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A complex of lead and cupferron, Pb(Ⅱ)-Cup, is formed in HAc-(CH₂)₆N₄ solution at pH 5~6. It shows a sensitive derivative wave on single sweep polarography, with a peak potential at -0.64 V(VS. SCE). A linear relationship holds between the peak current and lead concentration in the range of $9.6 \times 10^{-8} \sim 5.8 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit for Pb is $1.9 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This system has been successfully applied to the determination of Pb in Pb-Zn ore. Various conditions contributing to the formation of adsorption wave of the complex are studied on polarography and the properties of the wave are discussed. The complex has a complexing ratio of 1 : 1, as determined by polarography.

Keywords lead ions, cupferron, oscillographic polarography