

铜铁试剂在极谱分析中的应用

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 张立群

有机试剂在极谱分析中的应用使得极谱方法近年来有很大的发展^[1-9],这不仅使某些在氢之后放电的金属元素(如稀土元素)能够用极谱法进行测定^[2-8],同时使分析的灵敏度大大提高,在国产示波极谱仪上可测至ppb级,形成了一种具有我国特色的极谱分析方法。

铜铁试剂(N-亚硝基-N-苯基羟胺)由

于具有一系列特殊的性质,在极谱分析中得到了广泛的应用。当铜铁试剂存在时,某些金属元素具有很高的极谱分析灵敏度,目前已报导了二十几种微量元素的分析方法。^[2,5,7-9,20-39]

铜铁试剂与金属离子的络合作用

铜铁试剂是在分析化学中使用最早的有

机试剂之一, 主要用作金属离子的萃取络合剂, 除碱金属和非金属元素外, 它所有元素几乎都能与铜铁试剂作用^[10-13]。与高价金属离子的作用可以在较宽的酸度范

表 1 铜铁试剂在极谱分析中的应用

被测元素	底液条件	仪器	特征电位	测定范围	参考文献
As	A	P 576	Q 0.78°	$\geq 1 \times 10^{-5} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.76°		
Bi	B	P 576	Q 0.16°	$\geq 1 \times 10^{-5} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.21°	$\geq 1 \times 10^{-5} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.20°	$\geq 2 \times 10^{-4} M$	[21]
Cd	A	P 576	Q 0.36 ^{a,c}	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.40 ^{a,c}	$\geq 6 \times 10^{-5} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.45 ^{a,c}	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[21]
Co	C	P 576	Q 0.36°	$\geq 1 \times 10^{-4} M$	[21]
Cr	A	P 576	Q 0.55°	$\geq 3 \times 10^{-4} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.60°	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.90°	$\geq 1 \times 10^{-5} M$	[21]
	C	P 576	Q 0.86°	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[21]
	0.1M-NH ₄ Cl, 0.5%NH ₄ OH, 0.01% Cup	JP-1A	Ep-1.65V ^d	0.002-0.06ppm	[22]
Cu	A	P 576	Q 0.41°	$\geq 1 \times 10^{-6} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.30°	$\geq 4 \times 10^{-5} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.28°	$\geq 5 \times 10^{-5} M$	[21]
Fe	C	P 576	Q 0.76°	$\geq 2 \times 10^{-5} M$	[21]
Ga	A	P 576	Q 0.63 ^{a,c}	$\geq 1 \times 10^{-6} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.75°	$\geq 1 \times 10^{-4} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.30°	$\geq 3 \times 10^{-4} M$	[21]
	C	P 576	Q 0.86°	$\geq 3 \times 10^{-4} M$	[21]
	甲酸-甲酸铵 pH2.6-3.3	JP-1A	Ep-0.92 ^d	$\geq 5 \text{ppb}$	[34]
In	A	P 576	Q 0.41°	$\geq 1 \times 10^{-6} M$	[20]
	B	P 576	Q 0.57°	$\geq 1 \times 10^{-6} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.62 ^{a,c}	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[21]
	NaAc, pH5.5-6.5, Cup	JP-1A	Ep-0.82 ^d	$3.5 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-5} M$	[23, 24]
La (Ce, Pr, Nd)	0.05M-NH ₄ Cl, $5 \times 10^{-4} M$ -Cup, pH4.5	JP-1A	Ep-1.62 ^d	$5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7} M$	[8]
Mn	B	P 576	Q 0.90°	$\geq 2 \times 10^{-4} M$	[20]
	C	P 576	Q 0.68°	$\geq 2 \times 10^{-6} M$	[21]
Mo	B	P 576	Q 0.50°	$\geq 4 \times 10^{-5} M$	[20]
Ni	C	P 576	Q 0.66°	$\geq 1 \times 10^{-5} M$	[21]

A: 0.1M-HClO₄, 0.5M-NH₄SCN, $5 \times 10^{-3} M$ -Cup

B: 0.1M琥珀酸缓冲液 pH7, $10^{-2} M$ -Cup, 0.05%动物胶

C: 0.1M-NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液 pH7, $10^{-2} M$ -NaSCN, $10^{-2} M$ -Cup

a: 阳极波 c: 阴极波 d: 导数波

续表

被测元素	底液条件	仪器	特征电位	测定范围	参考文献
Pb	A	P 576	Q 0.25 ^{a,c}	$\geq 3 \times 10^{-6} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.33 ^c	$\geq 2 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.40 ^c	$\geq 2 \times 10^{-6} \text{M}$	[21]
Sn	A	P 576	Q 0.36 ^{a,c}	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.55 ^c	$\geq 3 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.56 ^c	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[21]
Sb	B	P 576	Q 0.45 ^c	$\geq 2 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.44 ^c	$\geq 3 \times 10^{-5} \text{M}$	[21]
Sc	0.1M-NH ₄ Cl, 0.01% Cup, 0.004% DPG, pH4.5	JP-1A	Ep-1.5 ^d	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6} \text{M}$	[3, 5, 7]
Ta	40-55% H ₂ SO ₄ , 1-2.5% 酒石酸, 0.008-0.012% Cup	JP-1A	Ep-0.7 ^d	$\geq 1 \times 10^{-7} \text{M}$	[25, 26]
Te	2N·HCl, 5% 酒石酸, $3 \times 10^{-3} \text{M}$ -Cup	JP-1A	Ep-0.25 ^d	<50ppm	[27]
Th	A	P 576	Q 0.73 ^c	$\geq 4 \times 10^{-6} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.78 ^c	$\geq 4 \times 10^{-7} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.68 ^c	$\geq 4 \times 10^{-6} \text{M}$	[21]
	0.025M 柠檬酸, $2 \times 10^{-4} \text{M}$ Cup, pH1-2	JP-1A	Ep-0.78 ^d	0.1-5ppm	[31]
	2% NH ₄ Cl, 0.5% 酒石酸 0.002% Cup	JP-1A	Ep-0.70 ^d	$\geq 1 \times 10^{-7} \text{M}$	[32]
	0.05M-NH ₄ Cl, 0.005% Cup 0.02% 二苯胍, 0.02% C ₂ O ₄ ²⁻ 0.001% PVA, pH4-5	JP-1A		0.0005-0.04ppm	[37]
Ti	A	P 576	Q 0.84 ^c	$\geq 5 \times 10^{-4} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.70 ^c	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[21]
	0.2M-NH ₄ Cl, 0.0024% Cup 0.08% KBr	JP-1A	Ep-0.65 ^d	0.004-1ppm	[28]
Tl	B	P 576	Q 0.30 ^{a,c}	$\geq 1 \times 10^{-4} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.40 ^{a,c}	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[21]
U	A	P 576	Q 0.75 ^c	$\geq 3 \times 10^{-7} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.73 ^c	$\geq 3 \times 10^{-7} \text{M}$	[20]
	0.1M-NH ₄ Cl, 0.005% Cup, 0.005% DPG, pH4.5	JP-1A	Ep-1.35 ^d	0.2-1.2ppb	[9, 29, 30, 36, 38]
V	A	P 576	Q 0.33 ^{a,c}	$\geq 3 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.50 ^c	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.60 ^c	$\geq 1 \times 10^{-5} \text{M}$	[21]
	0.2M-NaAc, 0.03% Cup pH4.5	JP-1A	Ep-0.90 ^d	0.004-1ppm	[33, 39]
Zn	A	P 576	Q 0.73 ^c	$\geq 2 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	B	P 576	Q 0.71 ^c	$\geq 2 \times 10^{-5} \text{M}$	[20]
	C	P 576	Q 0.85 ^c	$\geq 3 \times 10^{-6} \text{M}$	[21]
	C	P 576	Q 0.70 ^c	$\geq 3 \times 10^{-6} \text{M}$	[21]
Zr	A	P 576	Q 0.66 ^c	$\geq 1 \times 10^{-4} \text{M}$	[20]
	2.6M-NaAc, 0.26M-HAc, $1.2 \times 10^{-2} \text{M}$ -C ₂ O ₄ ²⁻ , $2.2 \times 10^{-4} \text{M}$ -Cup, $9.5 \times 10^{-3} \text{M}$ -DPG	JP-1A		$\geq 5 \times 10^{-9} \text{M}$	[35]

PVA: 聚乙烯醇; Cup: 铜铁试剂; DPG: 二苯胍

围内进行,如酸性及强酸性介质中可与 W^{6+} , Mo^{6+} , U^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} 及 Fe^{3+} 等络合。络合物的稳定性一般随阳离子价态的升高而增大^[11]。水解倾向较大的元素与铜铁试剂作用的酸性也较大。

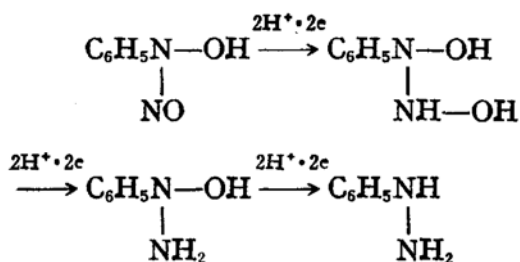
铜铁试剂的表面活性

在滴汞电极上铜铁试剂有较强的表面活性。^[5]在(i)0.1M- NH_4Cl , (ii)0.1M- NH_4Cl , $6.5 \times 10^{-4}M$ 铜铁试剂溶液中分别作电毛细管曲线,后者较前者明显降低,表明铜铁试剂可强烈地吸附于滴汞表面。当铜铁试剂与金属离子形成络合物后,质点的正电性增加,在比零电荷电位更负的电位范围内吸附作用进一步加强。这种吸附富集作用使极谱分析的灵敏度大为提高。

铜铁试剂的电活性

铜铁试剂具有很好的极谱活性^[14-17],最初曾用作铈等金属离子的电流滴定剂^[18-19]。与金属离子形成络合物后,铜铁试剂仍可在滴汞电极上还原,还原电流的大小与络合物的浓度在一定的范围内成线性关系,因而可测定相应金属离子的含量。

在酸性介质中铜铁试剂的电还原按下式分步进行^[5,14]:



铜铁试剂在极谱分析中的应用

由于铜铁试剂同时具有很好的络合性能,表面活性和电活性,因而成为极谱络合吸附波研究的一个较理想的试剂,迄今已有二十多种金属元素可用铜铁试剂络合吸附波进行测定,其中Cr、In、Sc、Th、Ti、U、V及稀土等的测定下限可达ppb级。

参考文献

- [1] 高小霞,姚修仁,《铂族元素的极谱催化波》,科学出版社 1977。
- [2] 高小霞、李瑞梁、张曼平、焦奎、张立群,《科学通报》,15,92, 1981。
- [3] 高小霞、李南强、焦奎、张立群、张曼平,《科学通报》,15,914 1983。
- [4] 高小霞、张曼平,《中国科学》,5B,398 1982。
- [5] 高小霞,焦奎,《化学学报》,40,7,611 1982。
- [6] 张立群、高小霞,《中国科学》,12B,1057 1982。
- [7] 姚修仁、周继兴、尹岷,《分析化学》,1, 22 1982。
- [8] 姚修仁、周继兴、周雪松、王芹香、张立群,《分析化学》,11,11,818 1983。
- [9] 姚修仁、周继兴、尹明、李春芳,《分析化学》,10,10,58, 1982。
- [10] 刘慰俭,《理化检验(化)》,3,55 1979。
- [11] Douglas D. Perrin, : Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B, Pergamon Press, Printed in Great Britain 1979。
- [12] A. I. Popov, W. W. Wendlandt, : Anal. Chem., 26, 883, 1954。
- [13] A. K. Das, S. Banerjee, : C. A., 72, 139283z 1970。
- [14] A. M. Kolthoff, A. Liberti, : J. Am. Chem. Soc., 70, 1885, 1948。
- [15] P. J. Elving, E. C. Olson, : J. Am. Chem. Soc., 78, 4206, 1956。
- [16] P. J. Elving, E. C. Olson, 同上, 79, 2697 1957。
- [17] J. G. Lawless, M. D. Hawley, : Anal. Chem., 40, 948, 1968。
- [18] V. D. Vasilenko, : CA, 59, 5757c 1963。
- [19] E. C. Olson, P. J. Elving, : Anal. Chem., 26, 1747, 1954。
- [20] G. Donoso, M. A. Santa Ana V. and I. Chadwick W., : Anal. Chim. Acta, 42, 109, 1968。
- [21] G. Donoso, M. A. Santa Ana V., 同上, 44, 211, 1969。
- [22] 周继兴, 鲍琪儿, 《分析化学》, 8, 2, 99, 1980。

- [23] 莫茂生, 邓益和, <理化检验(化)>, 17, 5, 64, 1981。
- [24] 叶华利, <分析化学>, 10, 5, 292, 1982。
- [25] 谭政之, <1981年电分析化学学术会议论文集(上)> (昆明)。
- [26] 谭政之, <分析化学>, 10, 10, 5, 1982。
- [27] 叶华利, <分析化学>, 9, 1, 75, 1981。
- [28] 陈靖英, <理化检验(化)>, 18, 3, 21, 1982。
- [29] 吕艳荣, 颜凤英, <1979年极谱分析会议文集>, 152, 1980。
- [30] 肖铨盛, <分析化学>, 1, 1, 22, 1973。
- [31] 卢巽珍, 兰英, <分析化学>, 10, 6, 369, 1982。
- [32] 叶华利, <分析化学>, 10, 10, 633, 1982。
- [33] 莫茂生, <理化检验(化)>, 17, 2, 31, 1981。
- [34] 张淑云, 徐克莉, <高等学校化学学报>, 4, 4, 449, 1983。
- [35] 叶华利, <极谱分析专业会报告摘要>, (厦门) 26, 1983。
- [36] 兰薇, 包生祥, 同上, (厦门) 28, 1983。
- [37] 姚修仁, 周继兴, 李春芳, 同上, 5, 1983。
- [38] 刘翰晟, 唐晓明, 帅敏, <分析实验室>, 2, 14, 1983。
- [39] 杜祥云, 宋小敏, <极谱分析专业会文集(1)>, 厦门, 1983。