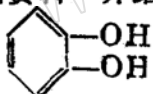


## 铈与茜素羧络合剂的络合吸附波及其应用

天津地质矿产研究所

卢巽珍 卢顺利

在前人的基础上我们进行铈-茜素 S 络合物吸附波探讨<sup>[1]</sup>发现铈与试剂络合,在滴汞电极上产生一个明晰的导数示波极谱波。根据资料<sup>[2]</sup>介绍铈的分析功能团是芳核上含有

 基团的有机化合物,如邻苯

二酚、连苯三酚及其衍生物、茜素S等。我们就铈(III)-茜素羧络合剂(以下缩写为ALC)的极谱行为进行探讨。实验结果表明,在2-4%甲酸缓冲(pH2.8-3.6)溶液中,若有少量ALC存在,能获得灵敏的导数示波极谱波。峰电位为-0.5V左右(对

S. C. E.), 峰电位随pH变化而变动。锑的浓度从0.01—0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 成线性关系, 此波相当稳定, 放置48小时之后, 波形及峰高均不变。

本文采用一个简单的分离方法, 在硫酸及溴化钾介质中用苯萃取, 吸出部份苯层, 直接反萃取到底液中进行测定。方法的重现性良好。

### 仪器与试剂

PAR-370电化系列, 303型电极

仪器: JP-1A型示波极谱仪

1:4甲酸(pH3.6左右)

茜素羧络合剂:  $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$ 称取0.0385克试剂, 加少量水及1颗氢氧化钠溶解之, 然后用甲酸调至变红色, 移入100毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

锑的标准溶液: 称取0.1197g三氧化二锑溶于5ml浓硫酸中, 取下稍冷, 移入100ml容量瓶中, 用40%硫酸稀至刻度, 摇匀, 此溶液含锑1mg/ml, 用时以40%硫酸稀释至所需浓度。

### 实验方法

吸取5 $\mu\text{g}$ 锑于小烧杯中, 置于电热板上蒸干, 加入2滴硫酸, 加1:9甲酸2ml;  $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$  ALC 0.3ml, 移入10ml带塞比色管中稀释至刻度, 摇匀, 起始电位于-0.2V记录导数示波极谱峰高。

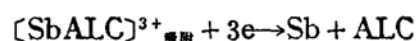
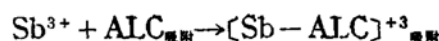
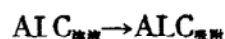
### 结果与讨论

#### 一、锑(III)ALC络合物吸附波

在pH约为3.6甲酸介质中, ALC在-0.38V(对S. C. E.)处产生一个良好的波峰, 此波随pH值改变峰电位改变,  $\text{pH} < 3.6$ 峰电位前移,  $\text{pH} > 3.6$ 峰电位移后, ALC还原波(图1—b)经循环伏安法证明是一个可逆波(图3—1)当加入少量锑(III)之后,

在-0.5V处出现另一个新的波峰(图1—c或d), 此波峰与锑的浓度在一定范围内成线性关系(锑浓度0.01—0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )。锑(III)—ALC络合物峰电位也随pH值大小而变化, 和ALC相似, pH增大峰电位后移, pH变小峰电位向正移, 但此波是不可逆的。(图3—2)。当锑浓度达0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 在ALC波峰之前开始产生一个小波(图1—d), 此波峰电位为-0.34V(对S. C. E.), 随着锑浓度增加波峰增加, 当锑含量大于4微克以上, 可用此波作为定量依据。我们的实验表明, 锑—ALC络合物吸附波当浓度达1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以后, 已经达到吸附等温曲线。锑的浓度再增大, 峰电流就不再变了。

若溶液中无ALC存在, 则无波(图1—a)。根据实验结果, ALC浓度在 $2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$ 范围内波峰不变。当 $\text{ALC} > 5 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$ 以后, 络合物波峰逐渐降低, 通过电毛细管曲线(图4)表明, ALC在滴汞电极上具有强烈的吸附作用。其反应如下:



当ALC浓度过量时, 吸附层增厚, 因此络合物的还原波降低。为此ALC浓度选定为 $3 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$ 。

2. pH值: 锑(III)—ALC络合物在较宽的pH范围内 $\text{pH} = 0.8 - 5$ 都能产生络合吸附波, 波峰在 $\text{pH} 2.8 - 3.6$ 基本稳定。 $\text{pH} > 7$ 时, 波消失。

甲酸缓冲溶液: 比较了甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸等作为介质, 结果表明甲酸在 $\text{pH} 3$ 时具有良好的缓冲作用。甲酸浓度由1—8%, 波峰基本不变。最后选定甲酸浓度为2—4%, 锑浓度与波峰关系:

图2—a表明锑浓度从0.01—0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 与峰高成线性关系。从0.4—1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 曲线弯曲(图2—b)。本法最低的检出限为0.005

$\mu\text{g/ml}$ 。

阴阳离子的干扰情况:

1) 阴离子的干扰:  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 都不影响。 $\text{CNS}^-$ 使波峰增高18%。磺基水杨酸也使波峰增高18%。酒石酸、柠檬酸、草酸使波峰降低。加10%抗坏血酸1.5ml,波峰略为降低,盐酸羟胺不影响测定。

2) 矿石分离方法: 由于矿石成份复杂,矿石中微量铈的测定,仍需预先分离。Л. С. Копанская等<sup>[3]</sup>提出在(2:3)的硫酸介质中含有溴化钾,用苯萃取溴化铈。我们对萃取条件进行试验,最后证实在1:1硫酸,0.75%溴化钾介质中,用苯萃取分离后,回收率达95—98%。经萃取后, $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{U}^{6+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 都不影响;毫克量的 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 都不干扰; $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Se}^{4+}$ 与铈同时被萃取到苯层上。 $\text{Cr}^{6+}$ 干扰测定,但我们在萃取之前加入抗坏血酸, $\text{Cr}^{6+}$ 被还原为 $\text{Cr}^{3+}$ 不干扰测定。 $\text{Se}^{4+}$ 被还原至元素状态。 $\text{Sn}^{4+}$ 被萃取,但其波与铈分开良好,可考虑同时测定。这种分离方法获得满意结果。

## 二、关于络合物吸附波的性质

1) 循环伏安法: 应用PAR 370型电化系列进行循环伏安测定,图3—1为4%甲酸加 $2 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$  ALC的循环伏安曲线。当电位 $-0.3\text{V}$ 处(对 $\text{AgCl-Ag}$ ),有一个还原峰 $P_{1c}$ 在电位及扫描时,于 $-0.3\text{V}$ 处又出现一个氧化峰 $P_{1-a}$ 。说明ALC的电极过程是一个可逆反应。

在上述溶液中加入 $2.5 \mu\text{g}$ 铈(III)之后,除了 $-0.3\text{V}$ 处的试剂还原峰之外,在 $-0.46\text{V}$ 处又产生一个新的波峰 $P_2$ (图3—2),此波峰随着铈浓度增加而增高(图3—3, 4)。当电位反扫描时,在相应的电位处,并没有阳

极峰出现。说明此络合物的电极过程是不可逆的。

我们再进一步用不同的扫描速度,观察电极过程的变化,发现随着扫描速度增快,峰高增加不论是循环伏安法或线性扫描法,均获得一致的结果。如果以 $i_p$ 对 $v^{-1/2}$ 作图,随着扫描速度的变化, $i_p$ 高于线性值(图4—*a*),这是反应物发生的吸附作用<sup>①</sup>。

2) 电毛细管曲线: 当加入ALC之后,4%甲酸溶液的电毛细管曲线是汞滴的表面张力由于吸附作用而下降(图4—*b*)。在加入铈(III)之后,于 $-0.5\text{V}$ 处有一明显的凹口,这相当于铈(III—ALC络合物的还原电位,说明此络合物在汞滴电极上有吸附作用,因而大大地提高了测定的灵敏度。

3) 温度的影响: 实验结果表明5—15℃随温度增加而略为增高一点。从15℃以后,温度升高,波峰下降,这也是吸附波的特征。

4) 表面活性剂的影响: 加入少量的四甲基氯化铵、聚乙烯醇、动物胶、洗衣粉都影响不大,但十六烷基三甲胺、氯化十六烷基吡啶, Triton X-100都使波峰降低。表面活性剂浓度达0.01%时波峰都很低。

根据上述几种实验结果表明此络合物波具有吸附性质。

## 三、矿样分析

1. 标准曲线: 吸取0、0.1、0.25、0.5、0.75、1、2、4 $\mu\text{g}$ 铈于25ml比色管中,加入2ml浓硫酸,用(1:1)硫酸稀释至10ml,加入15%抗坏血酸2ml,15%溴化钾0.5ml,加苯10ml,振荡1min,分层后吸取5ml苯放入10ml带塞比色管中(管中预先加入1:4甲酸2ml,0.3ml  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ALC稀释至5ml)振荡1min,吸弃苯层,用水稀至10ml,起始电位于 $-0.2\text{V}$ 记录导数波峰。

● Anson, F. 讲授: 电化学和电分析化学, 北京大学出版社

样品分析结果

Analytical results

样品号	分析结果(ppm)		化探标样 可用值	不同方法 结果
	第一次	第二次		
GSD <sub>1</sub>	0.3	0.0	(0.21)	
GSD <sub>2</sub>	0.66	0.60	(0.46)	
GSD <sub>3</sub>	5.9	5.9	5.6 ± 0.8	
GSD <sub>4</sub>	1.9	1.8	1.9 ± 0.4	
821664	450	450		490
821666	230	240		250

2. 分析步骤: 称取0.1000—0.5000g样品于100ml聚四氟乙烯烧杯中, 加入10ml硝酸, 2ml硫酸, 盖上表皿加热溶解, 如有不溶残渣, 洗去表皿, 加入约1ml氢氟酸, 继续加热至样品全部分解(如有不溶物, 补加硝酸及氢氟酸反复处理)。待样溶解后, 蒸至冒白烟, 取下稍冷, 用水冲洗杯壁, 再蒸至冒白烟, 取下, 加入约3ml (1:1) 硫酸, 移入25ml比色管中, 用(1:1)硫酸分数次洗至体积约10ml, 加入15%抗坏血酸2ml, 以下手续同标准曲线。结果见表。

参考资料

- (1) 卢巽珍、王虹, 岩石矿物及测试 2, 4, 292 1983
- (2) 张孙纬、吴水生、刘绍璞编著: 有机试剂在分析化学中的应用 319页
- (3) Л. С. Копанская, Н. С. Одобеску, Заб Лаб 44. 3, 292, 1978.

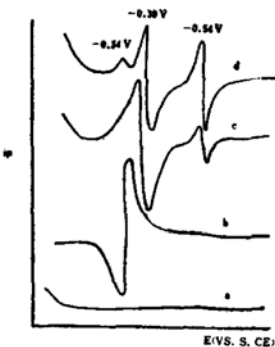


图1 锑-ALC络合物的  
导数示波极谱波  
Derivative cseilloscopic  
polarogram of the  
complex of Sb-ALC  
a. 甲酸4% pH=3.6  
b. a + ALC 3·10<sup>-6</sup>M  
c. b + 2.5 μgSb  
d. b + 5 μgSb

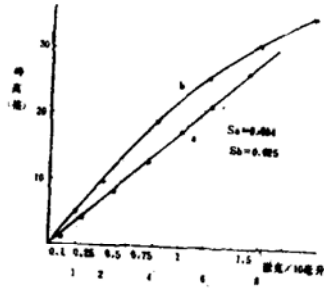


图2 锑浓度与峰高关系  
The relationship between the  
concentration and the wave height of Sb

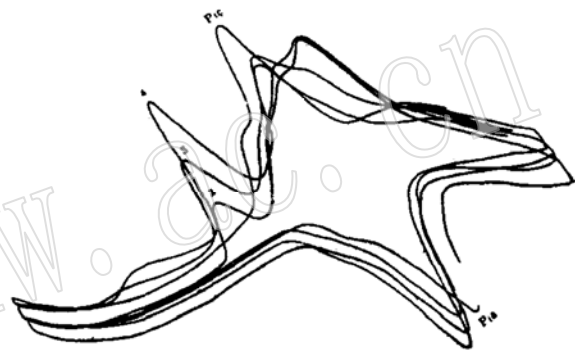


图3 循环伏安图  
Graph of cycle voltammety

- P1c P1a
- 1. 4%甲酸 + 2·10<sup>-6</sup>MALC
- 2. 4%甲酸 + 2·10<sup>-6</sup>MALC + 2.5 μgSb
- 3. 4%甲酸 + 2·10<sup>-6</sup>MALC + 5 μgSb
- 4. 4%甲酸 + 2·10<sup>-6</sup>MALC + 10 μgSb

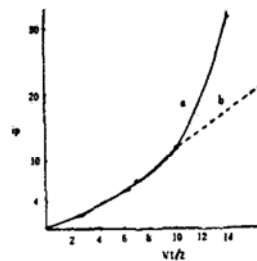


图4-a 扫描速度与峰高的关系  
The relationship between the scanning  
velocity and the wave height

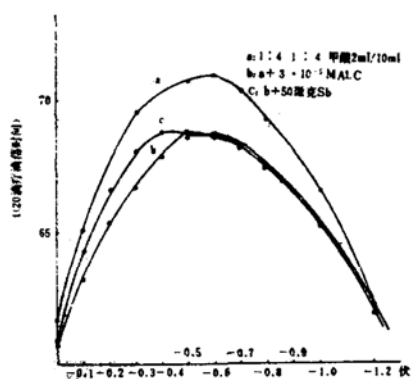


图 4 b 电毛细管曲线  
Capillary curve

## A Study of Polarographic Adsorption Wave of Antimony(III) Alizarin Complexan Complex and Application

I u Xun-zhen

In formic acid medium at pH 2.8—3.6, antimony (III)-alizarin complexan complex shows an adsorption single sweep derivative polarographic wave at about -0.54v (vs. S. C. E.). The height of the wave is proportional to antimony concentration between 0.01  $\mu\text{g/ml}$  to 0.4  $\mu\text{g/ml}$ . Down to 0.005  $\mu\text{g/ml}$  antimony can be determined. The optimum condition for determination of antimony is 2—4% HCOOH, and  $2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$  M alizarin complexan at pH 2.8—3.6.

Many metallic ions, except tin (IV), selenium (IV) and chromium (VI), do not interfere. Chromium (VI) and selenium (IV) can be reduced by adding ascorbic acid before extracting antimony with benzene.

Some an ions such as chloride, bromide, nitrate etc., do not interfere, but succinic acid increases the wave height by 18%.