

铈与铜试剂的络合物吸附波

卢翼珍 陶学濂

(天津地质矿产研究所)

孔惠淑

(南开大学分校学生)

有关铈与有机试剂络合物来提高极谱测定的灵敏度,至今尚未见报导。基于 S^{2-} 离子比 I^{-} 离子在滴汞电极上的特性吸附更强,我们选择一些含巯基 $-SH$ 的试剂进行试验,观察了胱氨酸,硫脲,铜试剂,吡咯烷- α -一硫代甲酰胺与铈(II)离子形成络合物的极谱行为,发现在中性或微碱性的溶液中铈离子与含有一 $C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow SH \end{smallmatrix}$ 基团的有机化合物均

能产生较灵敏的络合物吸附波。试剂波的峰电位约为 -0.68 伏(对S.C.E),加入铈(II)之后,于 -0.8 伏处又出现另一波峰,其峰高与铈(II)浓度从 $0.1-25$ ppm成线性关系。

本文对铈的测定条件,干扰情况以及反应机理做了初步的探索。并对应用泡沫塑料分离富集铈做了一些实验,提出一个快速、简便的微量铈的测定方法。

仪器与试剂

1. 仪器:

JP-IA型示波极谱仪,三电极。PAR-370型电化学系列。雷磁25型pH计。

2. 试剂:

铈(II)标准溶液:称取硝酸铈 0.1344 克,加入 12.5 毫升(1:1)硝酸使其溶解,移入 100 毫升容量瓶中,用水稀至刻度,此溶液每毫升含铈 1 毫克,用时再稀释。

铈(III)标准溶液:称取三氧化二铈(光谱纯) 0.01117 克,溶于 2 毫升(1:1)盐酸中,移入 100 毫升容量瓶中,用水稀至刻度,此溶液每毫升含 100 微克铈。用时再稀释。

二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂):称取铜试剂 0.04506 克,溶于水中,移入 100 毫升容量瓶中,用水稀至刻度,此溶液浓度为 $1 \times 10^{-3}M$ 。

无水亚硫酸钠:0.5%,1%(用时现配)。

泡沫塑料:将聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料切成小块,每块约 0.1 克左右。用稀盐酸煮沸,再用水洗涤后,保存于水中备用。

结果与讨论

1. 实验方法:分别吸取不同量的铈(II)标准溶液于 10 毫升带塞比色管中,加 $0.5M$ 溴化钾 1 毫升,1%亚硫酸钠 4 毫升, $2 \times 10^{-3}M$

铜试剂1毫升,用水稀至刻度,摇匀,在JP-1A型示波极谱仪上导数示波测定。起始电位-0.5伏。峰电位为-0.8伏,铊的浓度与吸附电流成正比。

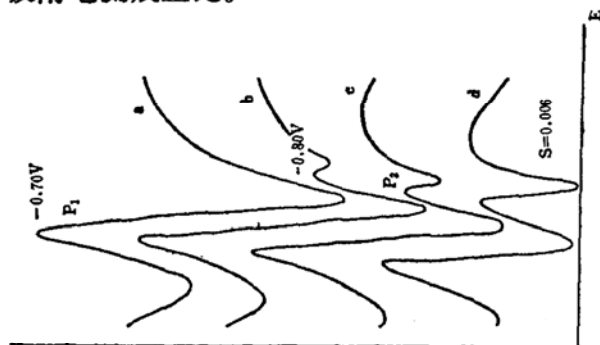


图1 铊的导数示波极谱图

Fig 1 Derivative osillo-polarogram of Tl

2. pH值

根据实验方法的条件,调节各种不同pH值进行测定,实验表明 $\text{pH} < 6.3$ 时峰高随pH值减少而逐渐降低;pH值在6.7—9.7之间波峰最高,且波峰稳定;pH>10,波峰又逐渐降低。波峰随pH值增大向负移。

3. 支持电介质中各种成分浓度的影响

铊(I)与铜试剂络合物在中性或微碱性的各种介质中均有吸附波峰,以亚硫酸钠和溴化钾底液中波形较好,溴化钾浓度从0.05—0.2M波峰不变,亚硫酸钠浓度基本不影响,但为了结合从泡沫塑料反萃取铊所用亚硫酸钠的浓度,亚硫酸钠浓度定为0.4%。

在亚硫酸钠和溴化钾的溶液中,没有铜试剂存在,铊(I)在-0.75伏处只有一个不灵敏的小波,加入铜试剂后在-0.80伏有个灵敏的吸附波,峰高随着铜试剂用量的增加而增加,铜试剂浓度在 $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$ 至 $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ 之间峰高不变,大于 $3 \times 10^{-4}\text{M}$,波峰又逐渐降低。在实验中发现,当铊的浓度小于0.5微克/毫升时,铜试剂量应相应减少,一般可降低到 6.10^{-5}M 为宜。

4. 络合物的稳定时间:

取10微克铊于上述底液中进行测定,实验结果表明在8小时内测量,波峰不变,波形良好而稳定。

5. 络合物波机理的探讨:

(1) 表面活性剂的影响:在溶液中加入各种不同量的表面活性剂,使波高降低,直至消失。

(2) 温度的影响:温度在5—25℃之间峰高不变,以后随温度升高,波峰逐渐下降,由于温度升高吸附物质有脱附现象,这是吸附波的一个特征。

(3) 恒电位电解:在上述介质中,加入10微克铊,于电位-1.0伏处电解2小时,测定其波峰,与未电解前相同,说明此波非铊离子本身在电极上还原。

(4) 电毛细管曲线:从图2看出,曲线(I)是0.5M溴化钾和0.4%亚硫酸钠支持电解质的电毛细管曲线,当加入 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ 铜试剂后,由于试剂在滴汞上强烈吸附,使汞滴表面张力改变,电毛细管曲线下降,等电点后移,如曲线(II),在上述溶液中加入30微克铊,重新绘制其电毛细管曲线,曲线(III)比曲线(II)更低,但形状大致相同,说明铊与铜试剂的络合物吸附性更强。

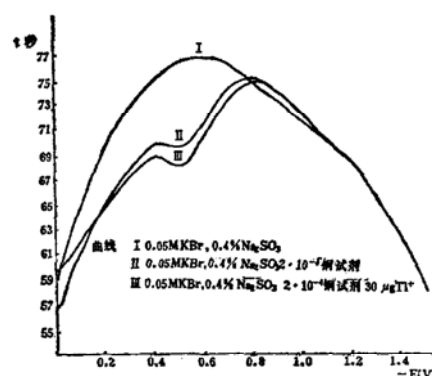


图2 电毛细管曲线

Fig 2. Electro-Capillary Curves

(5) 循环伏安图:取10微克铊于上述介质中,在PAR-370型电化系列作循环伏安图(303型静态汞滴电极)。电位从-0.2

至-1.2伏, 扫描速度100毫伏/秒, 图3表明 P_1 是铜试剂的吸附波, P_2 是铊(I)与铜试剂络合物吸附波, 经过连续几次循环 P_1 和 P_2 峰高一次比一次降低, 表明铜试剂及其与铊络合物均具有吸附性。

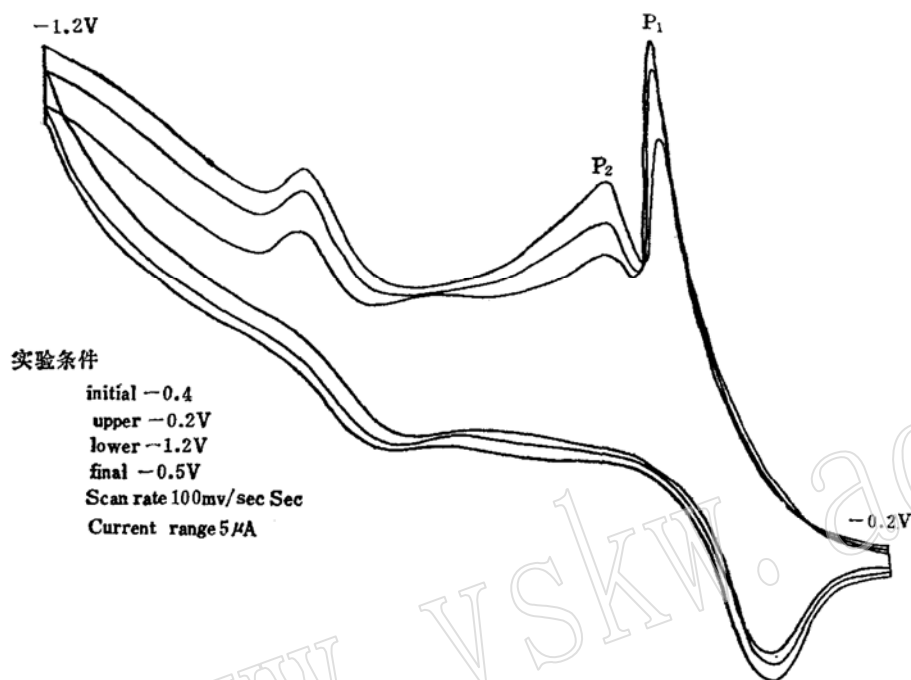


图3 铊与铜试剂络合物的循环伏安图

Fig 3. Cyclo-voltampere diagram of the complex of Tl-cupron

6. 干扰离子试验及其分离

(1) 干扰情况: 由于铜试剂与许多金属离子形成络合物或沉淀, 因此许多金属离子如 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Se^{4+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} ……等虽然存在量不大, 仅微克量也产生干扰, 使波峰降低, 钒与铬产生正干扰, 毫克量的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Re^{7+} 及少量的稀土元素不干扰, W^{6+} 、 Ge^{4+} 、 Zr^{4+} 也不干扰。阴离子如 PO_4^{3-} 、 F^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CNS^- 、酒石酸根、草酸根、磺基水杨酸根、柠檬酸根均不影响。

(2) 干扰元素的分离:

由于干扰离子较多, 铊的测定必须预先

分离富集, 为避免使用有机溶剂, 根据唐国强报导^[1], 利用泡沫塑料分离富集铊, 效果很好, 虽然金、钨、钼、铬吸附于泡沫塑料上、其它元素均不干扰。实验表明在5%盐酸中, 加入几滴溴水将铊氧化为三价, 加入

0.1克泡沫塑料, 搅拌20分钟, 铊能定量被吸附于泡沫塑料上, 取出挤干, 然后加3毫升0.4%亚硫酸钠, 置于近沸水浴中将铊解脱, 此方法可得满意的结果。

矿样分析

1. 分析手续:

称取0.5—1克样品, 于100毫升塑料烧杯中, 加入10毫升盐酸, 盖上表皿, 在电热板上加热溶解, 再加约3—5毫升硝酸, 继续加热溶解,

如有不溶物质, 补加3—5毫升氢氟酸和1毫升高氯酸溶解, 蒸干, 加1:1盐酸2毫升, 加水23毫升, 5滴溴水, 取下冷却, 再加几滴溴水和0.1克左右的泡沫塑料, 搅拌20—30分钟, 取出泡沫塑料后用毛巾或滤纸吸干, 用2%盐酸洗1—2次, 每次约200毫升, 洗完后将泡沫塑料再次吸干, 放入10毫升比色管中, 加3毫升亚硫酸钠, 在近沸水浴中保温20—30分钟, 将泡沫塑料取出, 在管口用玻璃棒挤干, 弃去泡沫塑料, 比色管中的溶液冷至室温后, 加入0.5M溴化钾1毫升, $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 铜试剂1毫升, 摇匀, 起始电位为-0.5伏用导数示波极谱测定。

2. 标准曲线绘制:

分别吸取铊标准液0、2、5、10、15、

矿样分析结果

Analytical results

样品号	本法结果%	原子吸收法 %	绝对误差	相对误差%
831028	0.0003	0.0003	0.0000	0
33	0.0029	0.0031	-0.0002	6.6
39	0.0005	0.0004	+0.0001	20
46	0.0004	0.0004	0.0000	0

20微克于塑料烧杯中, 以下手续同上。

3. 标准回收及分析结果

取各种不同类型的矿样, 分别加入18微克铊, 测得回收率近100%。

主要参考文献

唐国强、李水蓝: 湖南地质实验, 1, 1980。

Adsorptive Complex Wave of Thallium and Cupron

Lu Xian-zhen

In the presence of cupron, there exists a sensitive adsorptive complex wave of the complex formed by thallium ions. The most suitable supporting electrolyte solution is composed of 0.05M-KBr, 0.4% Na_2SO_3 and $2 \cdot 10^{-4}$ M-cupron. The wave is available for the determination of 0.1—25 ppm Tl. The wave peak appears at -0.8V.