

文章编号: 0254- 5357(2001)02- 0105- 03

钍- 茜素氨羧络合剂极谱络合吸附波的研究

易芬云, 黎拒难, 朱义文, 费俊杰
(湘潭大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 在邻苯二甲酸氢钾和醋酸混合底液(pH 5.0)中, 钍与茜素氨羧络合剂(ALC)形成电话性络合物, 在单扫描极谱仪上于 -0.60 V (vs. SCE)产生一灵敏的络合吸附波, 其二阶导数峰高与钍的浓度在 $3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 呈线性关系, 检出限为 $1.5 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ 。用等摩尔连续变化法测得该络合物的摩尔比为 $n_{\text{Th(IV)}}: n_{\text{ALC}} = 1: 1$, 并探讨了极谱波的性质和电极反应机理。方法用于矿石和粘土中痕量钍的测定, $\text{RSD}(n=5) < 4\%$, 加标回收试验, 回收率为 $101.5\% \sim 103.2\%$ 。

关键词: 钍; 茜素氨羧络合剂; 极谱络合吸附波

中图分类号: O657.14; O614.42

文献标识码: A

络合物极谱吸附波测定 Th(IV) 主要是利用铜铁试剂和 Th(IV) 的络合吸附波进行测定的, 虽然有些体系^[1,2]灵敏度较高, 但操作繁冗, 且铜铁试剂不稳定, 容易分解变质, 这给实验带来不便。黎拒难等^[3]利用钍- 镧(铈)- 茜素 S 异多核络合物吸附波测定了 Th(IV), 检出限为 $1 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ ($2 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$)。赵藻藩等^[4]利用二甲苯胺蓝 I 与 Th(IV) 形成络合物测定了浓度为 $3.5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的 Th(IV)。郑克勤等^[5]以铬天青 S 为络合剂测定了 Th(IV), 线性范围为 $0 \sim 0.4\text{ mg/L}$ 。

本文研究表明, 在含有 0.03 mol/L 邻苯二甲酸氢钾的 0.1 mol/L HAc - NaAc 缓冲溶液(pH 5.0)中, Th(IV) 与茜素氨羧络合剂(ALC)形成的络合物在单扫描极谱仪上于 -0.60 V (vs. SCE)产生一灵敏的络合吸附波, 据此建立了极谱法测定 Th(IV) 的方法。用此方法测定了矿石和粘土中痕量 Th(IV), 回收实验结果良好。初步探讨了该极谱波的性质和电极反应机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JP- 2 型示波极谱仪(成都仪器厂); PAR-174A 型极谱分析仪, 配 M303 静汞滴电极(美国 PAR 公司); pHs- 3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

Th(IV) 标准溶液: $1.00 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ (pH ≈ 1), 使用时用 0.1 mol/L HCl 逐级稀释至所需浓度; 茜素氨羧络合剂(G. R.): $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$; 混合底液: 含 0.15 mol/L 邻苯二甲酸氢钾的 0.5 mol/L HAc - NaAc 缓冲溶液(pH 5.0); 其他试剂皆为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

移取一定量的 Th(IV) 标准溶液于 10 mL 比色管中, 依次加入 1.2 mL ALC 和 2 mL 混合底液, 稀释至刻度, 摇匀后倒入 10 mL 电解池中, 放置 10 min 后, 在单扫描极谱仪上于 -0.30 V 开始扫描, 记录 -0.60 V 处的二阶导数峰高(如图1所示)。

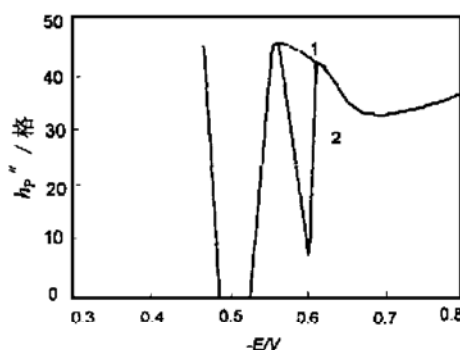


图1 二阶导数极谱图($0.04\text{ }\mu\text{A}$ 档)

Fig. 1 The second derivative polarographic curves
1-Alizarin complexon($1.2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$) + buffer solution (pH 5.0); 2-1+ Th(IV) ($6.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$)

收稿日期: 2000-09-05; 修订日期: 2001-03-14

作者简介: 易芬云(1973-), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生; 黎拒难(1944-), 男, 湖南邵阳人, 教授, 通讯联系人。

2 结果与讨论

2.1 底液条件的选择

试验了溶液的 pH 值和底液中各组分浓度对峰高的影响(表 1), 实验表明: pH 值在 4.8~5.4, 邻苯二甲酸氢钾浓度为 0.018~0.042 mol/L, Ac^- 浓度为 0.06~0.14 mol/L, ALC 的浓度为 8.0×10^{-6} ~ 2.0×10^{-5} mol/L, 络合物峰最高且较稳定。实验时选 pH 值为 5.0, 邻苯二甲酸氢钾浓度为 0.03 mol/L, Ac^- 总浓度为 0.1 mol/L, ALC 浓度为 1.2×10^{-5} mol/L。

在溶液配制后 10 min 内, 峰高随放置时间的延长而增高, 10 min 后峰高达到稳定, 此后至少 24 h 内基本不变。

表 1 底液各条件对峰高的影响^①
Table 1 Effect of medium conditions on the second derivative peak height

pH 值	$h_p''/\text{格}$	$\frac{c_{\text{邻苯二甲酸氢钾}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$h_p''/\text{格}$	$\frac{c_{\text{Ac}^-}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$h_p''/\text{格}$	$\frac{c_{\text{ALC}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$h_p''/\text{格}$
4.2	8	0.012	7	0.04	12	1×10^{-6}	10
4.4	16	0.018	30	0.05	22	4×10^{-6}	21
4.6	25	0.024	35	0.06	30	8×10^{-6}	29
4.8	33	0.030	38	0.08	35	1.2×10^{-5}	34
5.0	35	0.036	36.5	0.10	36	1.6×10^{-5}	32
5.2	34	0.042	31	0.12	34	2.0×10^{-5}	30
5.4	31.5	0.048	27	0.14	32	2.4×10^{-5}	27
5.6	27	0.054	18	0.16	25	2.8×10^{-5}	22

① 0.04 μA 档。

2.2 线性范围和检出限

在选定的最佳实验条件下, 峰高与 Th(IV) 的

浓度在 3.0×10^{-8} ~ 3.0×10^{-6} mol/L 有良好的线性关系。用 3.0×10^{-8} mol/L Th(IV) 试液(c_0)估算检出限(c_d)。平行测定 20 份上述 Th(IV) 试液, 得波高标准偏差(σ)为 0.0047, 均值(x_m)为 0.028, 按照公式 $c_d = 3\sigma_0/x_m$ 计算, 得检出限为 1.5×10^{-8} mol/L。

2.3 共存离子对峰高的影响

试验了 30 多种物质对 6.0×10^{-7} mol/L Th(IV) 峰高的影响, 结果如下: 至少 500 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Ge}(\text{IV})$ 、 Ba^{2+} 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 Cd^{2+} ; 100 倍的 Ag^+ 、 Mn^{2+} 、 MoO_4^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Au^{3+} ; 50 倍的 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} ; 20 倍的轻稀土 $\text{Cr}(\text{VI})$; 10 倍的 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 Cu^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$; 2 倍的 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 Ga^{3+} 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 不干扰测定。 5.0×10^{-4} mol/L 的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 L-半胱氨酸、抗坏血酸等不干扰测定。而 2 倍的 Sc^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Bi^{3+} 和重稀土干扰 Th(IV) 的测定。加入抗坏血酸和 L-半胱氨酸可掩蔽 10 倍的 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 等的干扰, 如干扰超过此量, 可采用沉淀分离及 PMBP 萃取等方法来消除干扰。

2.4 样品的测定

称取一定量的样品按文献[1]处理, 使 Fe^{3+} 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 Sc^{3+} 和稀土离子被分离, 然后吸取 1~2 mL 试液, 加 100 g/L 抗坏血酸 1.0 mL, 按实验方法测定。同时取一定量的 Th(IV) 标准溶液加入经熔融的 Na_2O_2 空白溶液中, 与试样同样处理, 按前述实验方法绘制标准曲线。测定结果见表 2。

表 2 样品测定结果

Table 2 Determination results of thorium in samples

试样 sample	参考值 reference value	$w(\text{Th})/10^{-6}$							RSD/%	$m(\text{Th})/\mu\text{g}$		R/% recovery
		测得值 found						$\bar{x}$		added	found	
岩石 ore		16.9	17.8	17.0	18.2	17.1		17.4	3.28	4.64	4.7885	103.2
粘土 clay		32.5	34.5	32.9	34.4	34.2		33.7	2.76	9.28	9.4192	101.5
GRD-32	8.1	8.7	8.9	8.8	9.1	9.2		8.9	2.32			
GRD-35	14.7	13.9	14.1	14.4	14.3	14.5		14.2	1.69			

2.5 络合物的形成及其组成测定

混合底液中只含 ALC 时, 在 -0.50 V 处产生一阴极峰; 当 Th(IV) 与 ALC 共存时, 在 -0.60 V 处又产生一灵敏的阴极峰, 在此条件下 Th(IV) 本身不可能还原, 只能是络合物中配体的还原峰, 这清楚地显示出了络合物的形成。

固定 $c_{\text{Th(IV)}} + c_{\text{ALC}} = 2.0 \times 10^{-6}$ mol/L, 用等

摩尔连续变化法测得络合物中各组分的摩尔比为 $n_{\text{Th(IV)}}:n_{\text{ALC}} = 1:1$ 。

2.6 极谱波的性质

① 当体系中含有 ALC 时, 其电毛细管曲线在 -0.50 V 左右比底液的电毛细管曲线显著降低; 当体系中 Th(IV) 与 ALC 共存时, 其电毛细管曲线在 -0.60 V 左右又比只含 ALC 的溶液的电毛细

管曲线显著降低; ②在 5~40℃测得其温度系数随温度的变化曲线呈抛物线状; ③在 PAR-174A 型极谱分析仪的静汞滴电极上, 测得峰电流开始随扫描前静止时间的延长而升高, 然后因达到吸附平衡而基本不变, 如再延长静止时间峰电流反而略有降低; ④实验测定了峰电流与扫描速度的关系, 结果表明常规峰电流与扫描速度呈正比; ⑤少量的阴离子表面活性剂(如十二烷基苯磺酸钠)对峰高几乎没有影响, 中性表面活性剂(如 Triton X-100)、阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵)使峰高严重降低。上述 5 点可证明该极谱波为络合物吸附波。

2.7 电极反应机理的初步探讨

①随溶液 pH 值增加, ALC 试剂峰和络合物峰电位同时负移, 在实验 pH 值范围(4.2~5.6)内 pH 值与络合物峰电位呈直线关系, 线性回归方程为 $E_p = -0.25 - 0.060 \text{ pH}$, $r = 0.9883$ 。这与蒽醌基还原的能斯特方程是一致的。②在 PAR-174A 型极谱分析仪上获得了该体系的循环伏安图(图 2)。当没有 Th(IV) 存在时, 只有 ALC 的蒽醌基还原成蒽氢醌的还原峰 P_{1c} 和蒽氢醌的氧化峰 P_{1a} (图 2 中的曲线 1)。当有 Th(IV) 存在时, 在较负的电位处产生一个新的还原峰 P_{2c} , 阳极扫描时有对应的氧化峰 P_{2a} , 且 $E_{P_{2c}} = E_{P_{2a}} = -0.60 \text{ V}$, 说明络合物强烈吸附, 是一可逆的吸附氧化-还原过程。同时试剂的还原峰和氧化峰都有所降低, 这说

明络合物的配体还原后络合物并没有离解, 而是继续以络合的形式吸附在电极上。

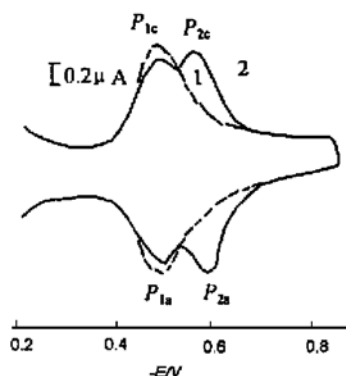


图 2 循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms

pH 5.0 buffer solution; $\nu = 100 \text{ mV/s}$; quiescent period: 30s.

1—ALC($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$); 2—+Th(IV)($6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$).

3 参考文献

- [1] 姚修仁, 周继兴, 李春芳. 钍的催化波及其在矿石分析中的应用[J]. 分析化学, 1984, 12(8): 671—674.
- [2] 王享芝. 在四丁基碘化铵-铜试剂体系中用极谱法同时测定痕量铀和钍[J]. 铀矿地质, 1991, 7(3): 188—192.
- [3] 黎拒难, 赵藻藩. 钍-镧(钪)-茜素 S 异多核络合物吸附波[J]. 分析化学, 1984, 12(5): 347—352.
- [4] Zhao Z F, Cai X H, Li P B. Polarographic Determination of Trace Amounts of Thorium[J]. Talanta, 1986, 33(7): 623—625.
- [5] 郑克勤, 刘魁, 刘鸿皋. 钍-铬天青 S 的极谱吸附波[J]. 分析实验室, 1991, 10(1): 41—42.

Polarographic Adsorptive Wave of Thorium-Alizarin Complexon Complex

YI Fen-yun, LI Ju-nan, ZH U Yi-wen, FEI Jun-jie
(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: A sensitive adsorptive wave of thorium-Alizarin complexon complex has been obtained by using single-sweep polarography in $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ potassium biphthalate - 0.1 mol/L acetate mixed buffer (pH 5.0) containing $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ alizarin complexon. The second-order derivative peak height of the complex at -0.60 V (vs. SCE) is proportional to the concentration of Th(IV) over the range of $3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. The detection limit for Th(IV) is $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. The molar ratio of each component in the complex has been estimated as $n_{\text{Th(IV)}} : n_{\text{ALC}} = 1 : 1$. The properties of the polarographic wave and the electrode reaction mechanism are also discussed in detail. The recovery of standard addition of the method for Th(IV) is 101.5%~103.2% with precision of less than 4% RSD ($n=5$). The method has been applied to the determination of the trace Th(IV) in the ore and clay samples with satisfactory results.

Key words: thorium; alizarin complexon; polarographic adsorptive wave