

## 胶束介质在速差动力学分析中的应用 ——钴、镍的同时测定

缪吉根\*

(浙江师范大学化学系 金华 321004)

蔡汝秀 曾云鹗

(武汉大学化学系 武汉 430072)

**摘要** 研究溴化十六烷基三甲铵表面活性剂对钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)与二甲酚橙配位反应的影响,测定了反应级数和表观活化能.由于胶束介质的存在,钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)三元配合物的灵敏度比二元配合物分别提高了4.4和8.6倍,并扩大了两组分的速率差别,改善了反应的选择性.基于两组分反应速率的差别,采用对数外推法计算机处理数据,建立了速差动力学同时测定钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的新方法.应用于钴精矿等几种实际样品中钴、镍的同时测定获得了满意结果,其相对误差和标准偏差分别在4%和3%以内.

**关键词** 胶束介质,速差动力学分析,钴,镍

研究胶束介质在速差动力学分析中的应用,对提高反应的灵敏度,改变反应速率,提高反应的选择性,同时测定性质相似的多组分体系是十分有意义的.近年,该领域的研究已引起人们较大的兴趣<sup>[1~3]</sup>.前文<sup>[1]</sup>首先报道了胶束介质对钼、钽与3,5-二溴水杨基荧光酮配位反应的影响,并用于高温合金中钼、钽的同时测定.

钴、镍经常共存,其配合物吸收光谱相互重叠<sup>[4,5]</sup>,采用一般的分光光度法难以同时测定.我们发现在pH9.2的硼砂介质中,有溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)存在时,钴(Ⅱ)或镍(Ⅱ)与二甲酚橙(XO)形成三元配合物,其灵敏度比二元配合物分别提高4.4和8.6倍,扩大了两组分的反应速率差别,改善了反应的选择性.本文利用钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)与XO,CTMAB形成三元配合物的速率差别,采用对数外推法计算机处理数据,进行了速差动力学分析,同时测定了大洋多金属结核、钴精矿和镍炼厂矿渣中的钴和镍,获得了满意的结果,两组分分析结果的相对误差均在4%以内,相对标准偏差均在3%以内.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

UV-240型紫外可见分光光度计(日本岛津),带恒温装置的722型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂),WC/09-05型超级恒温器,TYPE3056记录仪,386SX计算机,快速液体混合器.钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)标准溶液:按常规法分别配成 $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的贮备液,用时适当稀释.

$0.013\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 二甲酚橙(经纤维素粉色谱柱一次分离提纯)水溶液,  $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CTMAB水溶液,  $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硼砂水溶液. 所用其它试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水.

## 1.2 实验方法

取一定量的二甲酚橙溶液、硼砂溶液及 CTMAB 溶液, 混合后, 水定容至 25mL; 另取一定量的钴(II)、镍(II)标准溶液及硼砂溶液, 混合后, 水定容至 25mL. 上述溶液恒温至 25℃ 后, 各取 1.5mL 经快速液体混合器进入 1cm 吸收池中, 用试剂作参比, 于 611nm 处记录反应过程中的  $A-t$  曲线, 计算机处理数据.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

钴(II)或镍(II)跟二甲酚橙和 CTMAB 形成的三元配合物的最大吸收波长分别位于 610 和 612nm 处(图 1), 摩尔吸光系数分别为  $5.2 \times 10^4$  和  $7.0 \times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 与不加 CTMAB 的二元配合物相比, 吸收峰形状明显趋好并红移, 灵敏度分别提高了 4.4 和 8.6 倍. 选用 611nm 为测定波长, 两种三元配合物都具有较高的灵敏度, 是较理想的同一波长测定两组分的体系.

用连续变化法和摩尔比法测得配合物的组成比为钴(II)或镍(II):XO:CTMAB 为 1:2:4.

另外, CTMAB 还使试剂的空白值大大降低. CTMAB 浓度分别为  $0, 8.0 \times 10^{-4}, 1.6 \times 10^{-3}$  和  $3.2 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 试剂的吸光度(580nm)分别为 0.84, 0.54, 0.40 和 0.32, 611nm 处的吸光度分别为 0.31, 0.20, 0.17 和 0.16.

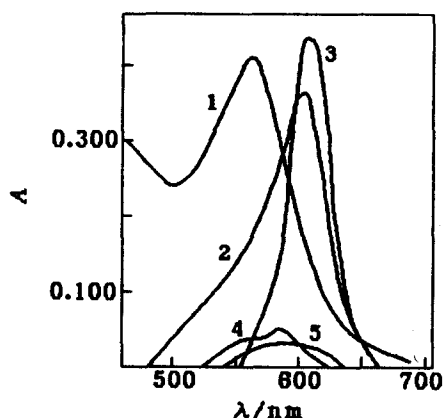


图 1 吸收光谱

1—试剂(含 CTMAB)  
三元配合物 2—Co; 3—Ni;  
二元配合物 4—Co; 5—Ni

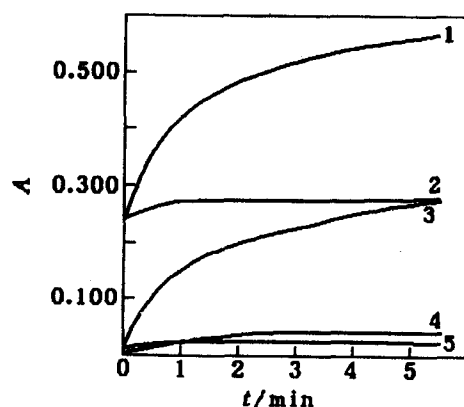


图 2 反应过程的  $A-t$  曲线

三元配合物 1—Co + Ni;  
2—Co; 3—Ni;  
二元配合物 4—Ni; 5—Co

### 2.2 最佳反应条件

2.2.1 反应酸度 pH 各在 8.0~10.0 和 8.0~10.5 时, 钴(II)、镍(II)三元配合物吸光度值最大且恒定. 选用 pH9.2 的硼砂溶液 3mL, 既保证了灵敏度, 又使反应速度适中, 便于测定.

2.2.2 表面活性剂的浓度 CTMAB 浓度分别在  $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $4 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 钴(II)、镍(II)的三元配合物吸光度值恒定. 选用  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  CTMAB. 此时 CTMAB 的浓度已大大过量于金属离子浓度(在 50 倍以上), 保证了假一级反应的条件.

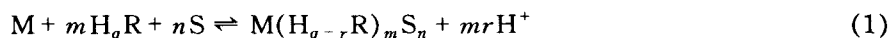
2.2.3 显色剂浓度 XO 浓度在  $2.6 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  范围内反应达平衡时吸光度值基本不变. 为保证假一级反应, 选用 XO 浓度为  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

2.2.4 反应温度 在  $10 \sim 35^\circ\text{C}$  范围内, 反应平衡时的吸光度无明显变化, 但影响反应速度. 温度升高, 反应加快. 为使钴(II)的三元配合物的形成不至太快, 实验时温度恒定在  $25^\circ\text{C}$ , 以保证反应速率适当.

### 2.3 反应动力学特性

2.3.1 反应速度 钴(II)、镍(II)的二元配合物形成反应灵敏度低, 速率差别不大, 反应快, 所用仪器不易检测, 难以用于速差动力学分析. 在实验条件下, 钴(II)、镍(II)的三元配合物形成反应速率差别大. 钴(II)在 50s 内反应基本完全, 而镍(II)则需近 20min 才达平衡, 且两者的吸光度加和性良好(图 2), 是一个较理想的速差动力学分析体系.

2.3.2 反应级数和动力学测定方程 在测定条件下, 金属离子(M)与显色剂( $\text{H}_q\text{R}$ )、表面活性剂(S) 反应生成相应的三元配合物, 其反应式可简写成



$$\frac{d[\text{M}(\text{H}_{q-r}\text{R})_m\text{S}_n]}{dt} = k_0[\text{M}][\text{H}_q\text{R}]^x[\text{H}^+]^y[\text{S}]^z \quad (2)$$

当试剂、表面活性剂的浓度为金属离子浓度的 50 倍以上, 并在缓冲体系中, 在反应过程中这些浓度变化很小, 可视作常数. 因此上述反应可作为假一级反应处理, 即

$$\frac{d[\text{M}(\text{H}_{q-r}\text{R})_m\text{S}_n]}{dt} = k[\text{M}] \quad (3)$$

$$\text{其中} \quad k = k_0[\text{H}_q\text{R}]^x[\text{H}^+]^y[\text{S}]^z \quad (4)$$

$$\ln k = \ln k_0 + x \ln[\text{H}_q\text{R}] + y \ln[\text{H}^+] + z \ln[\text{S}] \quad (5)$$

将(3)积分, 并代入  $A = \epsilon bc$  后得

$$\ln(A_\infty - A_t) = -kt + \ln A_\infty \quad (6)$$

式中  $A_\infty$  为被测金属离子与试剂完全反应的吸光度, 它与金属离子的初始浓度成正比.

固定金属离子浓度及其它条件, 改变某一种试剂浓度, 可得到各种试剂浓度下的  $A-t$  曲线, 用  $\ln(A_\infty - A_t)$  对  $t$  作图, 得相应  $k$  值, 用  $\ln k$  对试剂浓度的对数作图, 得试剂的反应级数. 实验测得镍(II)与 XO, CTMAB(XO 浓度在  $2.6 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , CTMAB 浓度在  $4 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 硼砂浓度在  $1.6 \times 10^{-2} \sim 3.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 反应的反应级数  $x, y$  和  $z$  均为零. 这说明在本实验条件下, 上述反应作为假一级反应处理是可行的.

对于钴(II)( $\text{M}_1$ )、镍(II)( $\text{M}_2$ )二组分混合体系, 两者的吸光度加和性良好, 因此

$$\begin{aligned} A_t &= A_{1,t} + A_{2,t} = A_{1,\infty}(1 - e^{-k_1 t}) + A_{2,\infty}(1 - e^{-k_2 t}) \\ &= A_\infty - A_{1,\infty}e^{-k_1 t} - A_{2,\infty}e^{-k_2 t} \end{aligned} \quad (7)$$

在  $k_1 \gg k_2$  的条件下, 当反应进行到某一时刻,  $\text{M}_1$  基本反应完全, 即  $e^{-k_1 t} \rightarrow 0$ , 则:

$$A_\infty - A_t = A_{2,\infty}e^{-k_2 t} \quad (8)$$

$$-\ln(A_\infty - A_t) = k_2 t - \ln A_{2,\infty} \quad (9)$$

用混合物吸光度差值的负对数对时间  $t$  作图, 在  $\text{M}_1$  基本反应完全后, 可得到一条直线, 其斜率为慢反应组分  $\text{M}_2$  的假一级反应常数, 直线外推到  $t=0$  时的截距为  $-\ln A_{2,\infty}$ , 据此可在  $\text{M}_1$

组分存在下求出  $M_2$  的浓度. 用直接光度法求出  $M_1$  和  $M_2$  的总量. 差减后即可求出  $M_1$  组分的浓度值. 将反应过程中的  $A-t$  数据输入计算机, 进行最小二乘法运算.

### 2.3.3 反应表现活化能

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

$$-\ln k = E_a/RT + \text{常数} \quad (11)$$

固定各组分浓度, 改变温度, 根据各温度下的  $A-t$  曲线, 求出反应速率常数  $k$ , 用  $-\ln k$  对  $1/T$  作图, 其斜率为  $E_a/R$ . 实验测得镍(II)与 XO, CTMAB 反应的表现活化能为  $31.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $E_a/R = 3780$ , 相关系数 0.997).

### 2.4 共存离子的影响

在钴(II)、镍(II)总量为  $6 \mu\text{g}/25\text{mL}$  的体系中, 误差不大于 5%, 共存离子允许量(mg)为:  $\text{F}^-$  (15);  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_3$  (10);  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (8);  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  (6);  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (5);  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (3);  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  (2);  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (0.3);  $\text{Sb}$  (III),  $\text{W}$  (VI) (0.07);  $\text{Mo}$  (VI),  $\text{V}$  (V) (0.05);  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  (0.03);  $\text{RE}$  (0.001).  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和较大量的  $\text{Fe}^{3+}$  虽对钴(II)的测定有不同程度的影响, 但由于其形成速度快, 30s 已基本平衡. 钴(II)、镍(II)总量 5 倍的  $\text{Cu}^{2+}$ , 10 倍的  $\text{Zn}^{2+}$ , 50 倍的  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , 150 倍的  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰可通过动力学方法消除. 本法可不经分离直接测定某些试样中的钴、镍.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  超过允许量时需用氨法分离.

### 2.5 试样分析

2.5.1 线性范围 钴(II)、镍(II)总浓度为  $0 \sim 16 \mu\text{g}/25\text{mL}$ , 质量浓度比为 1:5~5:1 范围内质量浓度与  $A$  呈良好的线性关系. 回归方程分别为:  $A = -0.0023 + 0.0478c_{\text{Ni}}$  ( $\mu\text{g}/25\text{mL}$ ), 相关系数为 0.9992;  $A = 0.0021 + 0.0349c_{\text{Co}}$  ( $\mu\text{g}/25\text{mL}$ ), 相关系数为 0.9989. 以钴(II)、镍(II)浓度同为  $5 \mu\text{g}/25\text{mL}$  的混合物测定 11 次, 得相对标准偏差分别为 2.2% 和 2.0%.

2.5.2 合成样品分析 配制不同比例的钴(II)和镍(II), 按实验方法进行测定, 结果见表 1.

表 1 合成样品分析结果

加入量( $\mu\text{g}$ )		Co:Ni	测得量( $\mu\text{g}$ )		回收率(%)		相对误差(%)	
Co	Ni		Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
2	10	1:5	2.07	9.85	103.5	98.5	3.5	-1.5
4	10	2:5	4.10	9.92	102.5	99.2	2.5	-0.8
6	10	3:5	6.20	10.01	103.3	100.1	3.3	0.1
2	4	1:2	2.05	4.00	102.5	100.0	2.5	0.0
4	8	1:2	4.09	8.00	102.3	100.0	2.3	0.0
4	2	2:1	4.01	2.02	100.3	101.0	0.3	1.0
4	4	1:1	4.00	4.03	100.0	100.8	0.0	0.8
5	5	1:1	4.99	5.00	99.8	100.0	-0.2	0.0
6	2	3:1	6.10	1.99	101.7	99.5	1.7	0.5
6	8	3:4	6.05	8.01	100.8	100.1	0.8	0.1
10	2	5:1	9.91	2.01	99.1	100.5	-0.9	0.5
10	4	5:2	9.74	4.05	97.4	101.3	-2.6	1.3
10	6	5:3	9.83	6.07	98.3	101.2	-1.7	1.2

2.5.3 试样分析 准确称取 0.1000g 试样, 加 10mL 浓 HCl, 加热并蒸至约 1~2mL. 冷却后, 加 5mL 浓 HNO<sub>3</sub>, 加热溶解完全, 并小心蒸至近干, 再加 10 滴 1:1HCl 和少量水, 加热, 冷却后定容至 100mL, 备用. 取 2~5mL 试样溶液按实验方法测定, 结果见表 2.

表 2 试样分析结果

样品名称	本法结果(%)	相对标准偏差(%)	加入量( $\mu$ g)	回收率(%)	原子吸收法结果(%)
大洋多金属结核 (GBW07249)	Co 0.355	2.15	3	98.3	0.35 $\pm$ 0.014*
	Ni 0.364	2.02	3	101.1	0.36 $\pm$ 0.016*
钴精矿	Co 0.338	2.53	3	97.0	0.331
	Ni 0.126	2.08	3	101.7	0.124
镍炼厂矿渣	Co 0.0719	2.48	3	96.7	0.0702
	Ni 0.105	2.13	3	101.3	0.103

\* 为标准值.

### 参考文献

- 1 蔡汝秀, 陈丹华, 曾云鹗, 高登云, 化学学报, 1991, 49, 1467.
- 2 S. Tagashira, K. Onoue, Y. Murakami, Y. Sasaki, *Anal. Sci.*, 1992, 8, 307.
- 3 Miao Jigen, Cai Ruxiu, Zeng Yun'e, "Abstracts of Papers Presented at the Second Changchun International Symposium on Analytical Chemistry", Jilin University Press, Changchun, 1994, p. 84.
- 4 罗淑玉, 杨振, 分析化学, 1986, 14(1), 47.
- 5 胡琴, 解成喜, 杨淑贞, 分析化学, 1992, 20(12), 1439.

## The Application of Micellar Media in Rate Differential Kinetics Analysis —— Simultaneous Determination of Cobalt and Nickel

MIAO Ji-Gen\*

(Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004)

CAI Ru-Xiu      ZENG Yun-E

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

**Abstract** The effect of micellar media (cetyltrimethylammonium bromide) for complex formation reaction of cobalt and nickel ions with xylenol orange (XO) has been investigated. The order of reaction and the apparent activation energy have been determined. The sensitivity of ternary complex of cobalt(II) and nickel(II) are 4.4 and 8.6 times bigger than binary complex. In the meantime, the difference of the reaction rate of two complex was increased and the selectivity of reaction was improved obviously. A new analytical method based on the reaction rate difference of two ternary complex, for simultaneous determination of cobalt(II) and nickel(II) was developed, the logarithmic extrapolation method with computer was used to calculate. This method has been applied to simultaneous determination of cobalt and nickel in samples with satisfactory results. The relative error for determinations of two components was within 4% and the relative standard deviation was within 3%.