

钴-二氮菲-硫脲体系的极谱催化波

赵藻藩* 王愚

(武汉大学化学系)

钴离子在很多介质中都能产生灵敏的极谱催化波, 如丁二酮肟-柠檬酸铵^[1]、丁二酮肟-氯化铵(pH 9)^[2,3]、丁二酮肟-氢氧化钠-羟氨-氯化铵^[4]、EDTA-过氧化氢(pH 12.9)^[5]等。我们发现钴离子在二氮菲-硫脲-乙醇胺介质中有一灵敏度很高的极谱催化波, 用普通极谱仪测定的检测极限可达 $1 \times 10^{-10} M$ 。本法的选择性较高, 常见的共存离子中除 Ni^{2+} 浓度大于 Co^{2+} 浓度 125 倍、 As^{3+} 大于 300 倍时开始有干扰外, 其他离子至少须 1000 倍以上才有干扰。由于采用两种中性配合剂为配位体, 故测定时对酸度条件的要求不如其它方法严格。采用本法测定矿石、纯铁、天然水中痕量钴, 结果良好。

实 验

一、主要仪器及试剂

丹麦 P04 型极谱仪, 滴汞电极, 饱和甘汞电极, 上海分析仪器厂雷磁 25 型酸度计。 $1.00 \times 10^{-3} M$ 钴标准溶液的贮备液; 5% 乙醇胺溶液, 用 1:1 H_2SO_4 中和至 pH 8.0 左右。 $1 \times 10^{-5} M$ 二氮菲; 0.25 M 硫脲, 约稳定一周; 12% 亚硫酸钠, 约稳定两周。所用试剂均在分析纯以上, 实验用水为重蒸蒸馏水。

二、实验方法

取一定量钴标准溶液, 置于 25 mL 容量瓶, 加 2.5 mL 5% 乙醇胺溶液、2.5 mL 12% 亚硫酸钠溶液、2.0 mL 0.25 M 硫脲溶液及 2.0 mL $1 \times 10^{-5} M$ 二氮菲溶液, 用水稀释至刻度。除氧约 1/2 h 后倒少量试液于电解池中, 于 $-1.2 \sim -1.8 V$ (对 S. C. E.) 间记录极谱图。

如试液的酸性较强, 则应调节酸度。先滴入稀氢氧化钠使酚酞显红, 再小心滴加 0.1 M 硫酸至红色正好消失, 并过量 2 滴, 然后按上述步骤操作。催化波至少稳定 24 h 以上。

结 果 及 讨 论

一、初步试验

曾试验了 Co^{2+} 在二氮菲-硫脲-亚硫酸钠-硼酸盐、二氮菲-硫脲-亚硫酸钠-氨-氯化铵、二氮菲-硫脲-乙醇胺-亚硫酸钠等介质中的催化波。初步结果表明, 以二氮菲-硫脲-乙醇胺-亚硫酸钠体系为最佳。本文研究 Co^{2+} 在此介质中的催化波。催化波呈峰形。峰

1981年9月25日收到。修改稿于82年10月26日收到。

* 通讯联系人。

电位约 -1.62 V (对 S. C. E.), 随钴浓度的增高而略向负移. 钴浓度高 ($\sim 10^{-7}\text{ M}$) 时, 催化波分裂为两个波, 浓度低时的波形及峰电流的结果见图 1.

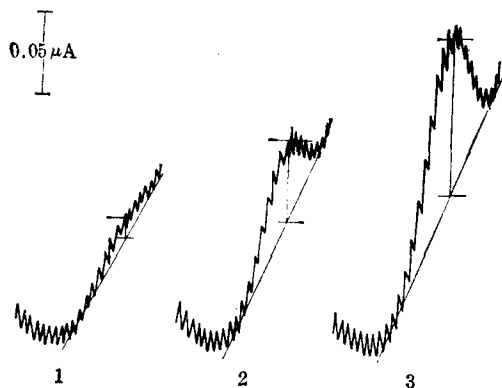


图 1 Co^{2+} 的催化波
(Catalytic wave of Co^{2+})

1—空白; 2— $2 \times 10^{-10}\text{ M Co}^{2+}$; 3— $4 \times 10^{-10}\text{ M Co}^{2+}$

围似较大一些, 这可能是由于本法涉及的两种配位体都是中性之故.

三、硫脲、二氮菲、乙醇胺及亚硫酸钠对催化电流的影响

由图 2 可见, 上述三种试剂中二氮菲的用量较少. 二氮菲浓度较高时, 波的后部与介质的放电电流重叠利害使波形不规. 实验证明, 二氮菲用量以 10^{-6} M 适宜, 硫脲的用量比它约大 10^4 倍. 乙醇胺的作用可能是提供丰富的质子. 该催化波虽很灵敏, 但电流

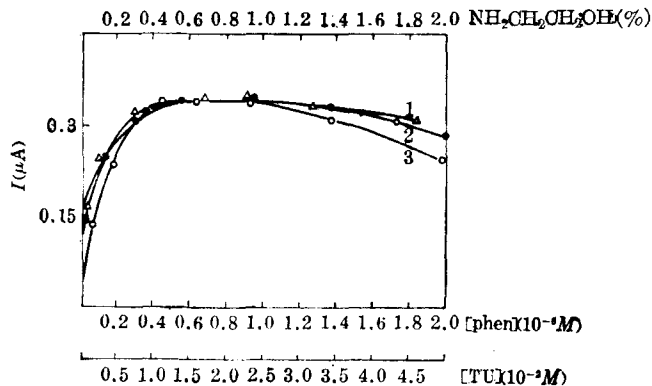


图 2 二氮菲(phen)、硫脲(TU)及乙醇胺对催化电流的影响
[Effect of concentration of phenanthroline(phen), thiourea(TU) and ethanolamine on catalytic current]

Co^{2+} : $1.6 \times 10^{-9}\text{ M}$

1— $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; 2—TU; 3—phen

四、催化电流与 Co^{2+} 浓度的关系

从实验测得的催化电流与 Co^{2+} 浓度的结果表明, 当 Co^{2+} 浓度低于 $4 \times 10^{-8}\text{ M}$ 时, 催化电流与浓度成直线关系, 但不同数量级的关系曲线的斜率略有不同; 当 Co^{2+} 浓度大于 $4 \times 10^{-8}\text{ M}$ 后, 曲线开始明显弯曲(图 3), 这与具有吸附性质的催化波的一般规律相符.

五、共存离子的影响

曾试验了各种共存离子对 $1.6 \times 10^{-9}\text{ M Co}^{2+}$ 的催化电流的影响, 结果表明: Ni^{2+} 是

二、酸度对催化电流的影响

在二氮菲-硫脲-乙醇胺介质中, Co^{2+} 在 pH 7.5~11.0 范围内均能产生催化波. 当 pH 值小于 7.5 时, 电流变动很大, 波形不规, 无法测量; pH 值大于 9.5 后, 催化电流减小, 且波形也不规. pH 值在 8.0~9.0 时, 催化电流变化不大, 以 pH 8.1~8.6 时的催化电流较稳定. 采用较大量的乙醇胺缓冲液, 可使溶液的 pH 值基本不变. 与 Co^{2+} 的其它氢催化波相比, 本法允许的 pH 值变动范围

的绝对值不大, 故必须加入大量亚硫酸钠溶液以除氧. 如果不加亚硫酸钠溶液, 即使 Co^{2+} 浓度很高, 也得不到催化波.

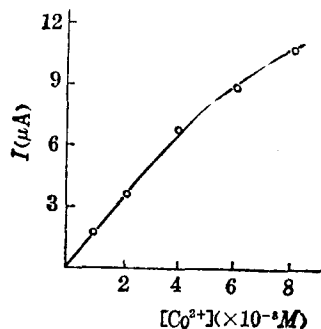


图 3 10^{-8} M Co^{2+} 的催化电流
(Catalytic current of 10^{-8} M Co^{2+})

共存离子中干扰最大者, 浓度达 Co^{2+} 的 125 倍时, 催化电流降低 5%; 浓度达 2500 倍时, 催化波基本消失. 这种负干扰作用较为特殊, 原因尚不清楚. As^{3+} 量达 Co^{2+} 量的 300 倍时, 波高增加 4.5%, 且波形不规. 其他共存离子的允许量为: SeO_3^{2-} (1000 倍); Cr^{3+} , Cr^{6+} (1250 倍); Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , VO_3^- , Ti^{4+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} , Sn^{4+} , Nb^V (至少 6000 倍); Cu^{2+} , Zn^{2+} , Tl^+ , La^{3+} , Pd^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , WO_4^{2-} (至少 15000 倍). NO_2^- 、 NO_3^- 离子达 $1 \times 10^{-4} M$, PO_4^{3-} 、柠檬酸盐、酒石酸盐达 $10^{-3} M$ 时均对 Co^{2+} 的催化波未发现明显干扰. 但 EDTA 达 $1 \times 10^{-4} M$ 时开始抑止 Co^{2+} 的催化波.

六、催化波的性质

汞柱高度对催化电流的影响不大, 可见此波具有明显的动力学性质. 催化波具有较高的温度系数, $5 \sim 40^\circ\text{C}$ 时溶液的温度系数高达 +4.6%. 较高浓度的表面活性剂对催化电流有抑制作用, 如明胶浓度达 0.02% 时, 可使波高降低 1/3; Triton X-100 浓度达 0.05% 时, 可使波高降低 1/2.

催化波的产生机理很可能与 Mader^[6] 提出的 Co(II) -半胱氨酸体系中的氢催化波类似, 即反应过程中有零价钴的硫脲-二氮菲配合物形成, 并催化配合物中质子化的硫脲或二氮菲放电, 从而形成氢催化波.

七、催化波的应用

矿石试样在聚四氟乙烯坩埚中用盐酸-氢氟酸-硝酸分解, 至有高氯酸烟冒出; 纯铁试样用盐酸-硝酸分解; 铸铁用硫酸-硝酸-过硫酸铵分解; 天然水用浓硝酸蒸发至近干. 处理后的试样用 1:1 盐酸溶解残渣, 稀释至一定体积. 取适量试液, 按上述试验方法用加入标准法测定含量. 分析结果见表 1.

表 1 试样的分析结果
(Analysis of Co from various samples)

样 品 (Samples)	分 析 结 果 (Results, ppm)	标 准 值 (Standard value, ppm)
矿石 (Ore) GSD-2*	2.5 3.0 3.0 3.2 2.7 2.3 2.4 2.6	2.5
纯铁 (Pure iron) 178-7	170 170 160 190** 200**	180
铸铁 (Cast iron) BH2015-1 中	38 38 32	40
天然水*** (Natural water)	0.00018 0.00016 0.00022 0.00016 0.00014 0.00022 0.00022 0.00027 0.00025 0.00024 0.00019	

* 用丁二脲催化波法为 2.7 ppm.

** 乙醚萃取大部分铁.

*** 十二次测定结果的平均回收率为 98% (分布范围 87~107%).

参 考 文 献

- [1] Л. К. Шпигун, Г. В. Прохорова, Е. Н. Виноградова, Е. А. Коломенская, ЖАХ 28, 387 (1973).
- [2] Л. Н. Васильева, З. Л. Юстус, Н. Б. Коган, *ibid*, 29, 1754 (1974).
- [3] В. В. Астафьева, Г. В. Прохова, Р. М. Ф. Салихджанова, *ibid*, 31, 260 (1976).

- [4] 李培标, 杨应雄, 谢锦祥, 张运英, 私人通讯.
[5] В. Ф. Торопова, О. В. Копылова, О. Ф. Петрова, *ЖАХ* **32**, 1781(1977).
[6] P. Mader, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 1035(1971).

POLAROGRAPHIC CATALYTIC WAVE OF COBALT ION IN PHENANTHROLINE - THIUREA MEDIUM

ZHAO ZAO-FAN* WANG YU

(Chemistry Department, Wuhan University)

ABSTRACT

In $8 \times 10^{-7} M$ phenanthroline- $0.02 M$ thiourea medium(ethanolamine buffer, pH $\simeq 8.3$), by using Na_2SO_3 to remove dissolved oxygen, cobalt ion can produce a sensitive catalytic wave with a peak shape on dc polarography. $E_p = 1.62 \text{ V}$ (vs. S. C. E.), detection limit is $1 \times 10^{-10} M$. There is a linear dependence of peak height on cobalt concentration over a range of $2 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-8} M$. Common ions which are not more than 1000-fold of Co^{3+} do not interfere the determination of cobalt, except Ni^{2+} and As^{3+} which are permitted to only 125 and 300-fold respectively. Good results are obtained in determining traces of cobalt in various samples by this method.