

研 究 簡 报

砷 的 氢 催 化 波*

華惠珍 黃薇文 高小霞

(北 京 大 学 化 学 系)

Хлопин^[1] 找出三价砷在钴盐、有机酸和支持电解质三者共存下有催化波。用此催化波于测定微量砷,可达 $10^{-6}M$ 三氧化砷。Евдокимов 等^[2]在相似条件下亦得砷的催化波。本文实验证明有机酸不存在也能得到催化波,它是钴-砷络合物催化氢离子放电的氢波。在选定的条件下灵敏度可达 $4 \cdot 10^{-7}M$ 砷。锑和钼也有相似的催化波。在酒石酸存在下和一定的 pH 范围内可避免锑和钼的干扰。

实 验 部 份

试剂: 三氧化二砷、季胺盐、硫酸、氢氧化钠,三氯化锑和酒石酸等均为分析纯试剂。硫酸钠为化学纯。

仪器: 日本自动记录极谱仪 RP-2 型。雷磁 19 型 pH 计。饱和甘汞电极。 $m^{2/3}t^{1/6}$ (在 -1.0 伏,汞高 45 厘米) = 2.4 毫克^{2/3}秒^{-1/2}。恒温槽 $25 \pm 0.1^\circ$ 。

影响催化波的因素

本文实验证明只要砷(III)、钴(II)和支持电解质三者同时存在,在电压 -1.1 至 -1.4 伏间便得一催化波,见图 1。图中峰顶×号处至波上两线交点与横轴平行线之间的距离为峰电流。支持电解质可用硫酸钠、硫酸镁、氯化钠或高氯酸钠,波形都相同,只是起波的 pH 值稍有不同。支持电解质若用硝酸钠并按 Евдокимов^[2] 等的实验条件,则得不到催化波。用硫酸钠比用硫酸镁好,所得峰较高,也比用氯化钠或高氯酸钠为佳,因在硫酸钠底液中锑起波的 pH 范围与砷起波的 pH 范围重叠部分较少,容易消除干扰。加入酒石酸利于砷的测定,峰电流较大且 pH 改变的影响较小,又能避免锑和钼的干扰。砷(V)无催化波。

影响催化波的另一重要因素是溶液的 pH 值。我们用硫酸钠作电解质,在不加酒石酸和加入一定量酒石酸的情

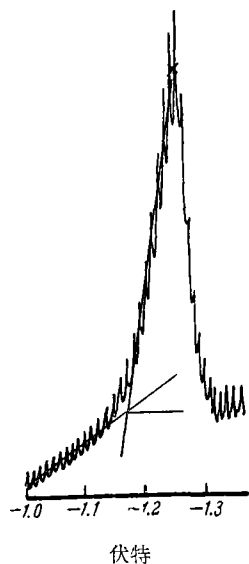


图 1 砷的氢催化波
As(III) $2 \times 10^{-6}M$,
Co²⁺ $10^{-4}M$, Na₂SO₄ 0.4M,
pH = 2.80, $t = 25^\circ$.

* 一九六三年一月廿一日收到。修订稿于次年六月十五日收到。

况下改变 pH 值, 测量峰电流, 得图 2。曲线 1 无酒石酸, 在 pH 2.5—2.9 间峰电流最大。曲线 2 有酒石酸, 在 pH 2.9—3.3 之间峰电流达最大值。酒石酸使催化波的 pH 范围变宽, 峰电流也较高。

钴盐浓度若小于 $1\mu\text{M}$, 则无催化波。在 $1-80\mu\text{M}$ 间催化电流随钴盐浓度而增大(图

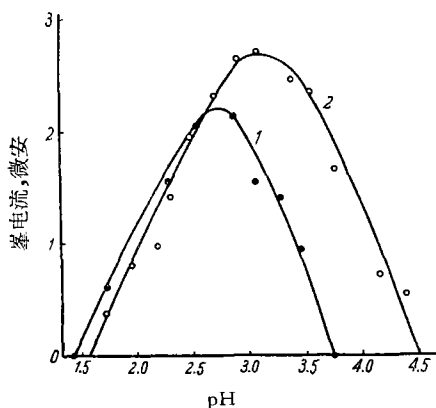


图 2 峰电流与 pH 的关系
As(III) $2 \times 10^{-8}\text{M}$, Co^{2+} 10^{-4}M ,
 Na_2SO_4 0.4M , $t = 14^\circ$
1—无酒石酸;
2—酒石酸 $4.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

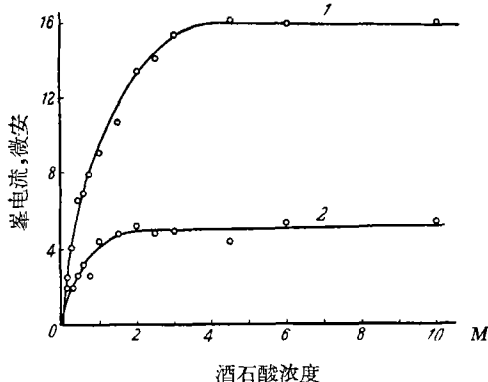


图 4 峰电流与酒石酸浓度的关系*
 Co^{2+} 10^{-4}M , Na_2SO_4 0.4M
 $\text{pH} = 3.75$, $t = 15^\circ$.
1—As(III) $6\mu\text{M}$;
2—As(III) $2\mu\text{M}$.

从图 2 中可见, 当无酒石酸时, 溶液 pH 在 3.7 左右便不起波, 因此调节 pH 至 3.75, 以试验酒石酸浓度对峰电流的影响。图 4 中曲线 1 砷为 $6\mu\text{M}$, 酒石酸需要 45mM 以上可得恒定的最大电流, 而曲线 2 砷为 $2\mu\text{M}$, 酒石酸只要 15mM 以上便可得最大电流, 因此实验中均用 4.5mM 。

至于电解质浓度的影响也是在低浓度时, 电流随浓度而增加, 浓度大于 0.2M 得恒定

3)。钴盐为 $100\mu\text{M}$ 时, 无论有无酒石酸都能得恒定的最大峰电流。浓度大于 $100\mu\text{M}$ 峰电流反而下降, 从图 3 曲线 4 和 5 可见这趋势, 温度稍高更为明显。

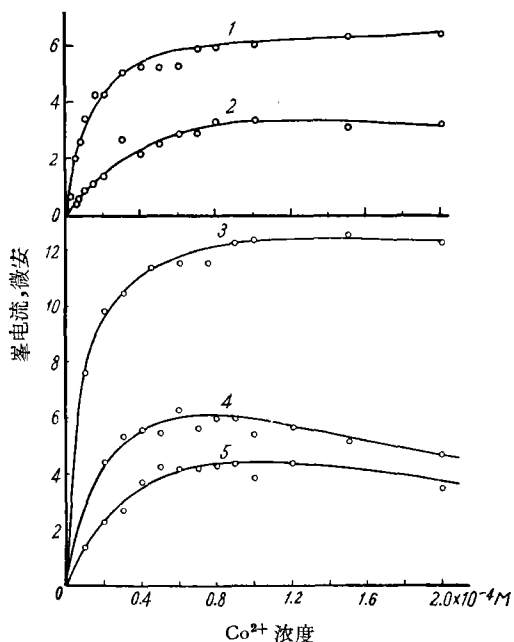


图 3 峰电流与钴盐浓度的关系
 Na_2SO_4 0.4M , $t = 16^\circ$.

曲线	酒石酸 mM	As(III) μM	pH
1	—	4	2.67
2	—	2	2.71
3	45	6	2.83
4	45	2	2.93
5	45	1.6	2.81

* 数据经多次重复, 取其相差最大者。

的最大电流,超过 0.6M 电流反而又降低,故实验 中硫酸钠用 0.3—0.4M。

催化波的应用及其干扰

根据以上条件试验,采用硫酸钴 0.1mM,硫酸钠 0.3—0.4M,不用酒石酸时调节至 pH 2.5—2.9,用酒石酸时 pH 2.9—3.3。在上述条件下,砷在 0.4—20 μ M 之间与峰电流成直线关系,可用以测定微量砷。

曾试验若干可能干扰催化波的离子,在砷 2 μ M,则铜(II)、锰(II)、镉(II)、钒(V)、硼酸根和磷酸根离子浓度即使大至一百倍于砷也不干扰。铁(III)浓度大于 10⁻⁴M 时降低催化波。碲(VI)、铈(III)和钼(VI)增加峰电流。其中铈(III)的催化波与其浓度也呈直线关系,将另文报告。碲(VI)在实际应用中不致出现,因为测定砷时须经还原。至于铈和钼只要用 45mM 酒石酸并调节至 pH 3.7 便可消除干扰。

催化波的性质

钴盐浓度即使大于 0.1mM,在上述底液中也不还原,砷量很小,即使还原电流不可能这样大,但微量砷还原而催化氢离子析出是可能的。故用砷 2 μ M (钴盐 0.1mM,硫酸钠 0.4M, pH 2.82),溶液体积 10 毫升,在峰电位电解四小时半,平均电流在 1 微安以上。按法拉第定律计算,通过的电量应使溶液中的砷全部还原,但实验结果电解后的催化电流完全不变,证明砷未还原。所以电极反应只可能是氢离子的放电,砷和钴的络合物起催化作用,使氢的放电电位提前。

如系氢催化波,则其性质应大致符合氢波的性质。按 Фрумкин 的氢过电位式^[3],若其他条件恒定则增加电解质浓度十倍,过电位应增加 59 毫伏。我们改变硫酸钠浓度从 0.04 到 0.40M,起峰电位向负移 130 毫伏,若用硫酸镁,后移 100 毫伏。虽然上述两种盐并非 1-1 价电解质,其趋势与预期结果一致。又由该式, pH 增加一单位,电位也应向负移 59 毫伏。我们使溶液 pH 由 2.2 变为 3.2,峰电位向负移 50 毫伏。又温度自 10° 升高到 33°,峰电位向正移 2.6 毫伏/度,也符合氢放电理论。

此外,催化波的温度系数在 15—25° 间为 2.6%/度, 25—40° 间电流改变不大。汞高 39—59 厘米间,峰电流大小不变,这些也证明所得的是催化电流。

参 考 文 献

- [1] Н. Я. Хлопин, ЖОХ **18**, 365, 1009, 1019 (1948); ЖАХ **3**, 16 (1948).
- [2] Л. Я. Евдокимов и А. П. Белая, С. А., **55**, 3292 (1961).
- [3] А. Н. 弗鲁姆金等著,朱荣昭译,“电极过程动力学” 183 页,科学出版社, 1957.

ON THE CATALYTIC HYDROGEN WAVE OF ARSENIC(III)

HUA HUI-ZHEN, WANG WEI-VEN AND KAO SHEAU-SHYA

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The catalytic hydrogen wave of arsenic(III) in the presence of cobaltous salt has been investigated. Under optimum conditions ($0.4\text{ }M\text{ Na}_2\text{SO}_4$, $10^{-4}\text{ }M\text{ CoSO}_4$, $4.5\times 10^{-2}\text{ }M$ tartaric acid, pH 3—4) the catalytic peak current may be used to determine arsenic as low as $4\times 10^{-7}\text{ }M$. Molybdenum and antimony do not interfere.