

PMBP-金属络合物极谱波行为研究^①

II. 铀-PMBP-甲酸体系极谱行为研究及应用

安树清 卢巽珍

地矿部天津地质矿产研究所, 300170

摘要 本文研究了铀与PMBP形成络合物的极谱行为, 并建立了痕量铀的极谱测定方法。该方法灵敏度高, 用于地质样品分析可获得满意结果。

关键词: 铀, 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP), 极谱分析。

近年来, 利用金属离子与某些有机试剂形成络合物吸附在滴汞电极上, 产生高灵敏的极谱催化波来测定金属离子浓度的极谱方法发展很快。关于铀的络合物吸附波的测定方法已有许多报道^[1-7]。本文在研究了PMBP极谱行为之后^[8], 发现铀与PMBP形成络合物, 产生一良好的极谱催化波。铀浓度在0.005—1.0 μ g/ml范围与波高呈线性。基于此, 本文提出了铀-PMBP-甲酸体系测

定痕量铀的方法。方法灵敏度高(检测下限为0.002 μ g U/ml)、选择性好, 用于岩石中痕量铀的测定, 获得满意的结果。同时我们对其机理做了初步探讨。

实验部分

一、仪器及主要试剂

1. JP-1A型示波极谱仪。
2. PAR-370电化学系列(美国PAR公司)。

① 本课题为国家自然科学基金资助项目, 第 I 部分刊于《分析化学》18(3), 223, 1990。

3. U的标准溶液 称取优级纯 U_3O_8 0.11792g溶于10ml 1:1的 HNO_3 中, 移入100ml容量瓶中, 水稀释至刻度, 此溶液含U 1mg/ml。用时逐级稀释。

4. PMBP 0.01%溶液, 含3%乙醇。

5. 甲酸缓冲溶液 1:9的甲酸, 用NaOH调至pH为3.7。

6. Fe、Ca混合液 取30g $FeCl_3$ 溶于水, 2g $CaCO_3$ 溶于10ml HCl , 混合后用水稀释至100ml。

二、实验方法

取不同量的U标准溶液于10ml比色管中, 加缓冲溶液1.5ml, 0.01% PMBP 0.5ml, 加水至10ml, 摇匀。在JP-1A型示波极谱仪上用导数部分测定, 起始电位0.0V, 峰电位-0.35V(S. C. E)。络合物导数极谱图如图1。结果表明, 铀浓度在0.005—1.0 μ g/ml之间与波高呈线性关系。检测下限为0.002 μ g/ml。

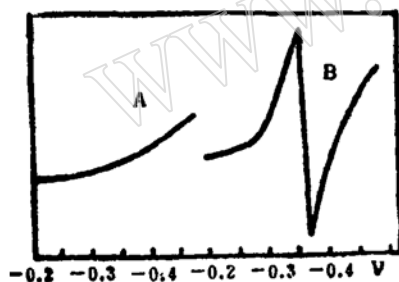


图1 导数示波极谱图

A—1.5%甲酸-0.0005% PMBP
B—A+0.1 μ g/ml U

结果与讨论

一、实验条件的选择

条件选择实验结果如图2所示。所确定的最佳实验条件为: 在10ml体系中, 含1.5%的甲酸缓冲溶液控制pH值为3.7, 含PMBP 0.0005%, 此时波峰最高且稳定不变。

二、共存离子的干扰

于10ml试液中加入5 μ g U和其它金属离

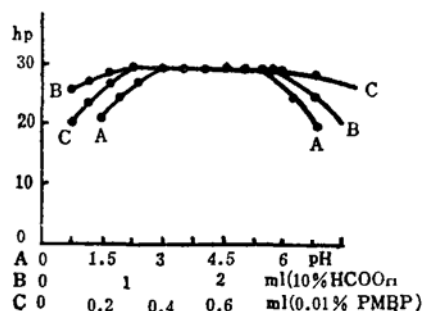


图2 实验条件选择

A—1.5%甲酸-0.0005% PMBP-0.1 μ g/ml U
B—0.0005% PMBP-0.1 μ g/ml U
C—1.5%甲酸-0.1 μ g/ml U

子。结果表明: 1mg Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、200 μ g Fe^{3+} 、500 μ g Ba^{2+} 、100 μ g $Ti(IV)$ 、40 μ g Sc^{3+} 、10 μ g $Th(IV)$ 、 $Ta(V)$ 、 $Nb(V)$ 、稀土; 5 μ g $Zr(IV)$ 均不干扰测定。

三、极谱性质的研究

1. U-甲酸-PMBP 络合物的极谱行为 有文献报道, 在弱酸性介质中, U于-0.18V左右产生一极谱波, 我们在甲酸缓冲溶液中于示波极谱上-0.25V处也发现了U的波, PMBP加入后, 于-0.35V左右产生一灵敏的极谱波, 而无其它与U有关的波产生。PMBP在该酸度下起波电位在-0.95V左右, 不可能是配位体的还原。同时我们还做了电解试验, 经恒电位长时间电解, 波高明显降低。本文认为是络合物中的中心离子在电极上还原。

2. 电毛细管曲线

由图3可见, PMBP的加入使电极表面张力下降, 说明PMBP在汞滴上有强烈的吸附性。络合物电毛细管曲线稍有回升, 说明络合物吸附能力比PMBP弱。

3. 温度对波高的影响:

在3°—20°之间 $\alpha=2.4$, 20°—50°之间 $\alpha=0$, 50°—60°之间 $\alpha=3.5$ 。由温度系数来看, 该络合波具有吸附性质, 并伴有一化学动力过程。

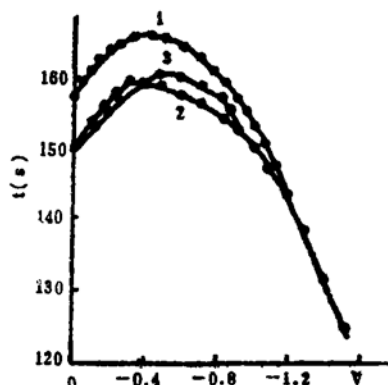


图 3 电毛细管曲线

1—1.5%甲酸 2—1+0.0005% PMBP
3—2+0.1μg/ml U

4. 表面活性剂对波高的影响

实验表明, 体系中加入各种表面活性剂均对波高有抑制作用, 也说明该波具有吸附性质。

5. 循环伏安图

如图4所示, U-PMBP络合物于-0.36V处产生一良好的还原峰, 而在阳极化过程中不产生相应的氧化峰, 说明该体系为一不可逆电极过程。第二周期扫描时波高明显降低, 是由于第二周期扫描前静止时间短以及产物在电极上的吸附所致。

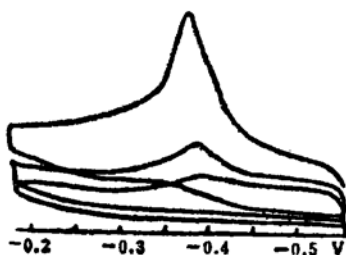


图 4 循环伏安图

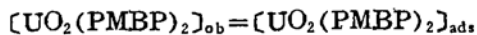
起始电位-0.18V, 终止电位-0.55V
电流倍率10μA, 扫描速度200mV/s
1.5%甲酸-0.0005% PMBP-1μg/ml U

6. 电极反应机理

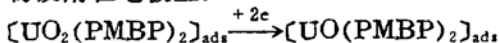
研究了络合物的组成为 UO_2^{2+} :PMBP = 1:2, 根据以上各种实验结果及前人的工作, 认为电极反应机理是在弱酸性介质中

UO_2^{2+} 同PMBP形成络合物 $[UO_2(PMBP)_2]$ 。

络合物吸附在电极上:



络合物中心离子在电极上还原。并且产物吸附在电极上:



样品分析

一、标准曲线

取0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100μg U放于小烧杯中, 加入2ml铁钙混合剂, 蒸至小体积, 加入2g $(NH_4)_2CO_3$, 搅拌, 以下手续同样品分析。

二、样品分析

称取0.1—1.0g样品于100ml小烧杯中, 加入铁钙混合液2ml, HCl 10ml, H_2O_2 1ml, 盖上表面皿, 于电热板上加热溶解蒸至湿盐状, 取下加入2g $(NH_4)_2CO_3$, 搅拌, 放置片刻后加水20—30ml, 置电热板上煮沸1min。取下冷却后, 移入50ml容量瓶中稀释至刻度, 干过滤。分取5ml试液于小烧杯中, 加入约5ml HNO_3 , 于电热板上蒸至全干, 取下冷却后, 加入甲酸缓冲液1.5ml, 0.01% PMBP 0.5ml, 移入10ml比色管中, 用少许水洗烧杯2次, 并入比色管中, 稀释至刻度, 摇匀。起始电位为0.0V, 用示波极谱导数部分测定。结果汇于下表, 对B802样品进行10次测定, 相对标准偏差为5.4%。

表 样品分析结果 (U%)

试样号	B801	B802	B901	B902
本法	0.0068	0.0054	0.061	0.34
标样值	0.0066	0.0055	0.064	0.35

参 考 文 献

- (1) Donson, G. et. al., Anal. Chim. Acta, 42, 109. 1969.
- (2) 姚修仁, 《分析化学》, 10(10), 581. 1982.

- [3] 高薇薇,《分析化学》,9(4), 411.1982. [7] 谢宗贵,《分析化学》, 15(10),1987.
[4] 王树庸,《化学试剂》,6(3), 179.1983. [8] 安树清, 卢巽珍《分析化学》, 18(3),223,
[5] 蔡晓华,《痕量分析》,16(1)1985. 1990.
[6] 何醒群,《理化检验》,20(3), 22, 1984. <收稿日期: 1989年6月10日>

Polarographic Behaviour of UO_2^{2+} -HCOOH-PMBP System and Its Analytical Application

An Shuqing and Lu Xunzhen

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, Tianjin, 300170)

The uranium-PMBP complex yields a well defined reduction peak at -0.35V (SCE) in the pH range from 1.5 to 5.5 at a dropping mercury electrode. The experimental condition has been chosen at 0.005% PMBP in 1.5% HCOOH buffer (pH 3.7). Uranium in the range 0.005-1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ gives a linear calibration and the detection limit is 0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Trace amounts of uranium in rocks can be determined by this method, and the relative standard deviation for 0.0055% uranium was 5.4%.

Key words: uranium determination, polarography