

钨- β -巯基丙酸-2,2'-联吡啶配合物 高灵敏催化氢波研究及其应用

魏显有^①

甘肃省地矿局中心实验室 兰州 730050

摘要 在 pH 3.8 的 H_2SO_4 - NH_4Ac 缓冲溶液中, W- β -巯基丙酸(MPA)-2,2'-联吡啶配合物产生高灵敏的催化氢波, 峰电位在 -0.87V (vs. SCE)。峰高与 W 浓度在 $0.02\sim 50\text{ng/ml}$ 之间呈线性关系, 检出限为 0.01ng/ml 。用拟定的方法测定了天然水中的痕量 W, 并对配合物的组成、极谱波的性质进行了探讨。

关键词 钨 β -巯基丙酸 2,2'-联吡啶 催化氢波

W 的极谱催化波研究较多, 如在 H_2SO_4 介质中, W-苦杏仁酸- KClO_3 -辛可宁(或 CTMAB)体系^[1~2]产生较灵敏的平行催化波; 在 HCl 或 H_2SO_4 介质中, W-二苯羟乙酸络合物产生灵敏的催化氢波^[3~4]。本文提出一个测定痕量 W 的催化氢波新体系。在弱酸性的 H_2SO_4 - NH_4Ac 缓冲溶液中, W- β -巯基丙酸(MPA)-2,2'-联吡啶三元络合物在单扫示波极谱仪上产生一个十分灵敏的催化氢波。所拟定的测 W 方法较上述文献方法灵敏度高 1~2 个数量级。用本法可直接测定天然水、地下水或地球化学水样中的痕量 W。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

JP-2型示波极谱仪二次导数部分, 三电极系统。pH S-2 型酸度计。

2% β -巯基丙酸(MPA)水溶液。

0.2% 2,2'-联吡啶水溶液(现用现配)。

W 标准溶液: 按常法配制成 $100\mu\text{g/ml}$ W 的标准储备液。工作溶液(用时现配)依次稀释成含 W $0.1\mu\text{g/ml}$ 、 $0.01\mu\text{g/ml}$ 及 $0.001\mu\text{g/ml}$ (pH 8 左右的 NaOH 溶液)。

实验用水均为一次蒸馏后二次离子交换水, 或一次蒸馏后的石英器重蒸馏水。

1.2 实验方法

取一定量标准溶液于 10ml 比色管中, 加入 0.5ml 1mol/L H_2SO_4 , 0.6ml 2mol/L NH_4Ac , 1ml 2% MPA, 摇匀。再加入 0.4ml 0.2% 2,2'-联吡啶, 用水稀释至刻度, 摇匀。在 JP-2 型示波极谱仪上, 以 -0.70V (vs. SCE) 为起始扫描电位进行二次导数测定, 在 -0.87V 处记录峰高。极谱波型见图 1。

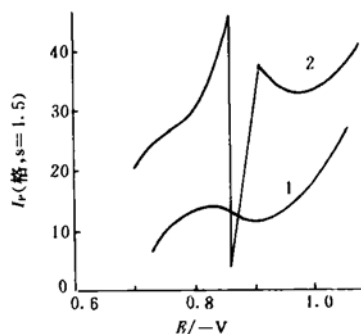


图1 单扫示波二次导数极谱波形

1—空白溶液; 2—空白+0.1 μg W。

^① 魏显有 男, 高工, 从事极谱催化波研究。现已调往河北保定市河北农业大学实验中心工作, 邮编: 071001。

2 结果与讨论

2.1 体系最佳条件选择

在弱酸性 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{Ac}$ 缓冲溶液中, W-MPA-2, 2'-联吡啶配合物产生高灵敏的催化氢波。固定 H_2SO_4 浓度为 0.05 mol/L , 用 1 mol/L NH_4Ac 溶液调 pH 值, 在 pH 3.4~4.1 时, 峰高最大且稳定不变。 NH_4Ac 浓度为 0.13 mol/L 时, 可以控制溶液 pH 值为 3.8。峰电位随 pH 值增大向负值移动。

MPA 和 2, 2'-联吡啶的存在是产生灵敏催化氢波的重要条件。无 MPA 存在时无波, 无 2, 2'-联吡啶存在时峰很小。两者对峰高的影响见图 2。

综上所述, 体系的最佳条件为: pH 值为 3.8 的 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}0.1 \text{ mol/L}$ $\text{NH}_4\text{Ac}\text{-}0.2\%$ MPA- 0.008% 2, 2'-联吡啶底液。

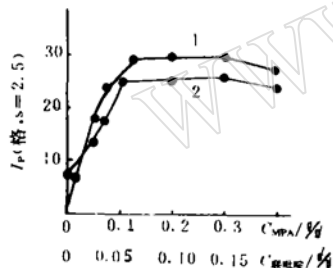


图2 底液成份对峰高的影响

1—MPA 的影响; 2—2, 2'-联吡啶的影响。

2.2 检出限及线性关系

在选定的底液条件下, 以空白溶液测量标准偏差的 3 倍计对应值, 得到方法的检出限为 0.01 ng/ml 。W 浓度在 $0.02 \sim 50 \text{ ng/ml}$ 时与峰高呈线性关系。

2.3 共存离子的影响及消除

对于 $0.1 \mu\text{g}$ W(VI), 存在 0.5 mg Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} , $100 \mu\text{g}$ Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} 、 Ag^{+} 、 U(VI) 、 Th(VI) 、

La^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Ce(VI) , $50 \mu\text{g}$ Sb(III) 、 Mn^{2+} 、 Ge(VI) , $20 \mu\text{g}$ Be^{2+} , $10 \mu\text{g}$ Cu^{2+} 、 Sn(VI) 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} , $5 \mu\text{g}$ As(III) 、 Cr(VI) 、 Te(VI) 、 V(V) , $2 \mu\text{g}$ Se(VI) 、 Ga^{3+} , $0.5 \mu\text{g}$ Fe^{3+} 、 Ti(VI) 不影响测定。 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo(VI) 严重干扰测定。

为了消除干扰, 分别试验了 CyDTA、二乙三胺五乙酸、EDTA、TTHA 等作掩蔽剂, 其中以 CyDTA 掩蔽效果较好。CyDTA 浓度为 0.025 mol/L 时, 峰高降低约 20%, 可消除 100 倍量的 Fe^{3+} 、50 倍 Ni^{2+} 、80 倍 Ti(VI) 、5 倍 Mo(VI) 、4 倍 Co^{2+} 的干扰。2000 倍 Fe^{3+} 、 Ti(VI) , 100 倍 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 经 NaOH 沉淀分离后, 再用 CyDTA 掩蔽残余共存离子不干扰测定。实验表明, Fe、Ti 氢氧化物沉淀对 W 没有明显吸附作用, W 的回收率均在 94% 以上。加入少量辛可宁可消除 10 倍量 Mo(VI) 的干扰。

对于复杂样品可参考文献^[5], 用巯基棉分离富集 W 后测定, 可完全消除干扰。

2.4 极谱波性质探讨

电毛细管曲线: 测定的电毛细管曲线(图 3)表明, MPA、2, 2'-联吡啶及 W-MPA-2, 2'-联吡啶配合物在滴汞电极上都有强烈的吸附作用。

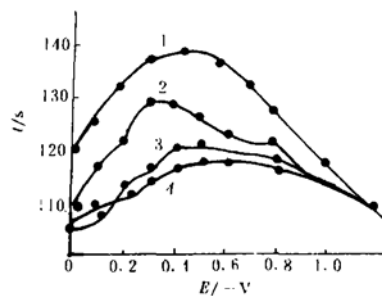


图3 电毛细管曲线

($t=20$ 滴汞滴下时间)

1—pH 3.8 的 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.13 \text{ mol/L}$ NH_4Ac ; 2—1+ 0.1% MPA; 3—2+ 0.008% 2, 2'-联吡啶; 4—3+ $0.05 \mu\text{g}$ W/ml。

温度系数: 该极谱波的平均温度系数在6~14℃之间为1.35%/℃, 在10~24℃之间时为-1.80%/℃, 而在25~40℃之间时则为-2.89%/℃。

表面活性物质的影响: 加入少量阴、阳离子及非离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠、溴化十六烷基三甲基铵、曲通 X-100、聚乙烯醇等, 峰高均降低, 并且阴离子表面活性剂的影响比阳离子表面活性剂要大, 表明电活性络合物带负电荷(或以络阴离子形式被吸附)。

扫前汞滴静止时间的影响: 在 JP-2 型示波极谱仪上, 扫速不变, 强制改变扫前汞滴静止时间。静止时间越长, 峰电流越大, 反之越小。表现吸附特性。

配合物的组成: 在 pH 3.8 的 H_2SO_4 - NH_4Ac 介质中, W(VI) 与 MPA、2,2'-联吡啶形成三元配合物。在示波极谱仪上用连续变化法测得其组成为: W(VI):MPA:2,2'-联

吡啶=1:1:1。

在底液条件下, 高浓度 W 在峰电位处电解时, 用20倍放大镜可观察到汞滴周围有氢气产生。

以上实验说明, 该波是一具有吸附特性的催化氢波。

3 水样分析

直接测定: 取水样6~7ml 于10ml 比色管中, 分别加入0.5ml 1mol/L H_2SO_4 , 0.3ml 0.1mol/L CyDTA, 0.6ml 2mol/L NH_4Ac , 1ml 2% MPA, 0.4ml 0.2% 2,2'-联吡啶, 用水定容10ml, 摇匀。余同实验方法手续。

NaOH 沉淀分离后测定: 取水样50ml, 用0.1mol/L NaOH 中和至 pH 8~9, 放置澄清, 分取清液6~7ml, 余同上述方法。

对于复杂试样也可用巯基棉分离后测定。

本法分析结果见下表:

表 水样中 W 的测定结果

水样号	分 次 测 定 值						$\mu g/L$			
	平均值						RSD (%)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)
上泉沟 C2	0.082	0.086	0.084	0.083	0.084	0.084	1.77	0.0004	0.00038	95.0
坪城 8B	0.069	0.072	0.074	0.071	0.075	0.072	3.31	0.0004	0.00039	97.5
正路堡 D6	0.063	0.061	0.064	0.061	0.065	0.063	2.84	0.0004	0.00038	95.0
兰州黄河水	0.092	0.094	0.093	0.090	0.095	0.093	1.88	0.0004	0.00037	92.5
本室深井水	0.116	0.112	0.106	0.105	0.110	0.110	4.09	0.0004	0.00036	90.0

4 问题讨论

a. 地下水、天然水及地球化学水样中 W 的含量甚微, 在分析过程中必须注意所用器皿的吸附及玷污。

b. 注意试验用水及试剂纯度, 以免试剂空白值较大, 影响检测限和分析结果。

c. 标准溶液浓度在0.1 $\mu g/ml$ 以下, 应在当日配制, 并转入聚乙烯塑料瓶中保存, 以防玻璃器皿吸附。

d. 痕量 W 的测定一般用标准曲线比较

法。对于超痕量 W 的测定, 用标准加入法计算含量为宜^[6]。

5 参考文献

- 1 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第1分册). 第3版, 北京:地质出版社, 1991年. 348.
- 2 安镜如, 林家骥. 在 CTMAB 存在下钨的催化极谱波及海水中超痕量钨的测定方法. 分析化学. 1981, 9(3): 267.
- 3 杨孙楷, 陈立义. 极谱催化波测定海水中超痕量钨. 分析化学. 1984, 12(2): 84.

- 4 舒柏崇. 痕量钨的催化极谱测定. 分析化学. 1984, 12 (5): 331.
- 5 张贵珠, 史慧明. 巯基棉吸附分离-分光光度法测定水及粮食中的痕量钨. 分析化学. 1991, 19(8): 952.
- 6 南开大学化学系. 仪器分析. 北京: 人民教育出版社, 1978年. 461.
- 〈收稿日期: 1992-03-31, 修回日期: 1992-10-31〉

A Highly Sensitive Catalytic Hydrogen Wave of Tungsten- β -Mercapto Propionic Acid-2,2'-Dipyridyl Complex and Its Application

Wei Xianyou

(Central Laboratory of Geology and Mineral Resources of Gansu Bureau, Lanzhou, 730050)

Tungsten forms a complex in a solution of 0.2% β -mercapto propionic acid and 0.008% 2,2'-dipyridyl, buffered to pH 3.8 with H_2SO_4 - NH_4Ac . The complex gives a highly sensitive polarographic catalytic hydrogen wave. The peak potential of the wave is -0.87V (*vs.* SCE). The peak height is directly proportional to the concentration of W in the range of 0.02 to 50 ng/ml. The method has been used for the determination of trace W in natural waters with satisfactory results. The composition of the complex and the property of polarographic wave were discussed.

Key words: tungsten, β -mercapto propionic acid, 2,2'-dipyridyl, catalytic hydrogen wave