

表面活性剂对钪-铜铁试剂络合吸附波的增敏效应^①

张文江[●] 姚修仁

地矿部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 探讨了各种类型的表面活性剂对 Sc-铜铁试剂体系的增敏效应;观察到在 pH 9.0 的 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲介质中,溴化十四烷基三甲铵使该体系催化波灵敏度提高了 25 倍。峰电位在 $-1.50\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$,峰高与 Sc 浓度在 $2\sim 40\text{ ng/ml}$ 呈线性关系,检出限 1 ng/ml ;用拟定的方法测定了岩石样品中的痕量 Sc;并对其极谱性质和表面活性剂增敏机理进行了探讨。

关键词 钪 溴化十四烷基三甲铵 极谱催化波

文献^[1]详细论述了表面活性剂的增敏效应,姚修仁等曾系统地探讨了几十种金属离子-铜铁试剂体系^[2],笔者进一步考察了这些体系加入表面活性剂后产生的增敏作用。观察到阳离子、两性和非离子表面活性剂对 Sc、U、Th、Zr、Hf 和 Ta 的络合物吸附波具有增敏现象。本文详细讨论了表面活性剂对 Sc-铜铁试剂体系的增敏,并探讨其极谱性质和表面活性剂的增敏机理。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Model 370 电化学系统,三电极系统,Model 303 静态滴汞电极为阴极,Ag/AgCl 电极为参比电极。

JP-2 型示波极谱仪,三电极系统,银片为参比电极。

Sc 标准溶液:准确称取适量光谱纯 Sc_2O_3 ,用少量 1+1 HCl 溶解,配制成含 Sc^{3+} $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的标准溶液,用时稀释到所需浓度。

各种类型表面活性剂:化学纯,配成

0.025% 水溶液。

1.2 实验方法

移取不同量的 Sc 标准溶液于 25 ml 比色管中,加入 1 滴 0.1% 甲基红指示剂,先用 5% NH_4OH 粗调,再用 1% HCl 和 1% NH_4OH 微调,使溶液由黄到刚变红。然后加入 0.25% 铜铁试剂(Cup)1.0 ml,0.025% 溴化十四烷基三甲铵 2.5 ml,再加入 2.5% $\text{NH}_4\text{OH}-0.5\text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 1.0 ml,用水定容,在 JP-2 型示波仪上用二阶导数测定,峰电位在 $-1.50\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。

2 结果与讨论

2.1 各类表面活性剂的影响

经试验(表 1)表明:阴离子、非离子表面活性剂对 Sc-铜铁试剂-铵盐体系没有增敏作用,而阳离子和两性表面活性剂具有增敏效应。其中,阳离子表面活性剂增敏效果最佳。

2.2 阳离子表面活性剂的影响

从图 1 可见:阳离子表面活性剂碳链长短对其增敏效应影响较小,但碳链长短对其最佳浓度有影响;溴化十四烷基三甲铵具有

① 本文是张文江硕士论文内容之一。

● 张文江 男,通讯联系人,现在中国协和医科大学攻读博士学位(邮编 100050);姚修仁 女,研究员,从事极谱分析方法研究。

最佳增敏效应,其二阶导数极谱图如图2所示。

表1 几种表面活性剂的影响

表面活性剂	增敏倍数
溴化癸基三甲铵(阳)	10
溴化十四烷基三甲铵(阳)	25
氯化苄基十四烷基三甲铵(阳)	10
溴化十六烷基二甲基乙胺(两性)	15
十二烷基磺酸钠(阴) ^①	-
聚乙烯醇(非) ^①	-

① 降低波高。

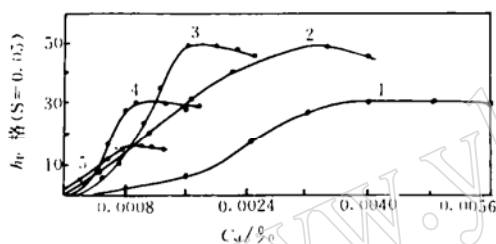


图1 阳离子表面活性剂的影响

1—溴化癸基三甲铵;2—溴化十二烷基三甲铵;
3—溴化十四烷基三甲铵;4—溴化十六烷基三甲铵;
5—溴化十八烷基三甲铵。

(底液:0.1% NH_4OH -0.02 mol/L NH_4Cl -0.04% Cup,
Sc: 0.01 $\mu\text{g/ml}$)

经条件试验确定,体系的底液为0.01%铜铁试剂-0.0025% 溴化十四烷基三甲铵-0.02mol/L NH_4Cl -0.1% NH_4OH 。在此条件下,Sc 浓度在2~40 ng/ml 与峰高呈线性关系,检出限1 ng/ml。

2.3 干扰及其消除

25 ml 溶液中含有0.25 μg Sc 时,可允许共存物质(μg):CaO 50, Mg^{2+} 40, Ni^{2+} 12.5, Mo(VI)、 Be^{2+} 10, W(VI) 8, Cu^{2+} 5, As(V)、Ga(III)、Tl(I) 4, In^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 2.5, Se(VI)、 Al^{3+} 、Ge(III)、 Zn^{2+} 1.25, Cd^{2+} 、 Nb_2O_5 1, V(V)、 Fe^{3+} 、Ta(V) 0.5, Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV) 0.2, 等量的 U

(VI)、Th(IV)、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Be^{2+} 干扰 Sc 的测定。采用镁共沉淀分离和 PMBP 萃取,上述干扰基本消除。

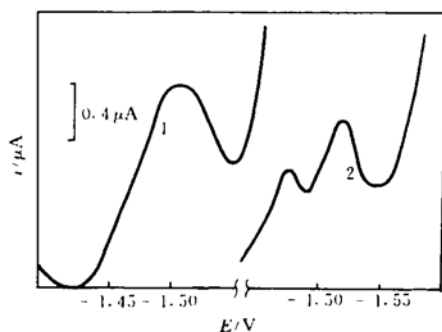


图2 Sc 的二阶导数极谱波

1—0.01% Cup-0.02 mol/L NH_4Cl -0.1%

NH_4OH -0.005 $\mu\text{g/ml}$ Sc;

2—曲线1条件+0.001% TTMAB。

2.4 应用

按文献^[3]操作方法制备土壤及岩石等试样溶液,根据含量分取一定量溶液按实验方法进行测定,其结果列于表2。

表2 地质标样中 Sc 的测定结果 $w(\text{Sc})/10^{-6}$

试 样	标准值	本法结果			
		分次测定			平均值
GSR-1	6.1	6.5	6.9	7.1	6.8
GSR-2	9.5	7.5	7.6	8.0	7.7
GSR-3	15.2	14.6	15.0	15.6	15.1
GSS-1	11.2	10.5	11.2	12.2	11.3
GSS-2	10.7	10.5	10.7	10.8	10.7

3 极谱波性质和表面活性剂增敏机理

3.1 极谱波性质

毛细管曲线实验表明,在 Sc- NH_4OH - NH_4Cl 底液中加入铜铁试剂,汞滴表面张力稍微减小,零电荷负移,若再加入溴化十四烷基三甲铵,汞滴表面张力显著下降,零电荷正移,且随着静止时间的增加,波高逐渐增加; $i_p \sim \nu^{1/2}$ 曲线偏离了 Randle-Sevick 公式所示

的直线关系;从该体系的直流极谱和常规脉冲极谱图看,均呈峰形;同时由该体系的循环伏安图(图3)看,其电极过程不可逆,并随扫描次数的增加波高逐渐降低,峰电位负移。这些现象说明:该体系具有吸附特性,电极产物也具有吸附性。

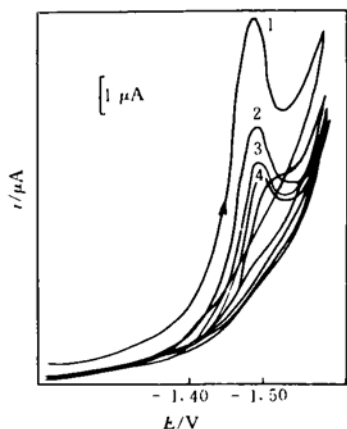


图3 循环伏安图

图中编号为扫描次数,部分省略

3.2 表面活性剂的增敏作用探讨

据电极过程动力学原理^[4]电极反应在双电层内进行,双电层电位(ϕ_1)符号和大小影响电极反应。就该体系而言,该波属络合吸附波^[5]。电还原体是铜铁试剂,若阳离子表面活性剂吸附电极表面,使双电层电位 ϕ_1 变正,增加络合物、电还原体铜铁试剂阴离子的吸附,加速其电极反应速度,从而呈现显著增敏

效应;而阴离子表面活性剂对双电层结构影响与阳离子表面活性剂相反,它减弱络合物、电还原体铜铁试剂阴离子吸附和其电极反应速度,表现负效应;两性表面活性剂虽也具有 $-\text{NH}^+$ 极性功能团呈现阳离子特征,但由于受 $-\text{COO}^-$ 功能团的影响,它改变双电层电位变正程度不如阳离子表面活性剂,从而表现较弱增敏效应,该情况与实验现象相一致。

此外,在 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 介质中阳离子表面活性剂与铜铁试剂共存时,铜铁试剂微分电容曲线脱附电位负移,铜铁试剂酸式和碱式还原电流显著提高,进一步说明上述现象。因此表面活性剂是否具有增敏效应与络合物、电还原体形态及电极反应形式有密切联系。

4 参考文献

- 1 戚文彬 著. 表面活性剂与分析化学(上册). 北京:中国计量出版社, 1987. 74.
- 2 姚修仁, 张立群 编著. 极谱催化波图谱. 北京:地质出版社, 1988. 65, 101, 107, 110.
- 3 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析. 第3版, 北京:地质出版社, 1991. 670.
- 4 查全性 著. 电极过程动力学. 第2版, 北京:科学出版社, 1984. 64.
- 5 高小霞, 焦奎. 钪-铜试剂-二苯胍络合吸附波研究. 化学学报. 1982, 40, 611.

(收稿日期:1994-09-01, 修回日期:1995-03-04)

Enhancement of Surfactants on the Complex Adsorptive Wave of Scandium-Cupferron

Zhang Wenjiang, Yao Xiuren

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

Different types of surfactants were investigated in detail. It was shown that TTMAB leaded

to a 25-fold improvement in sensitivity in a $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ buffer (pH 9.0). The peak potential was at -1.50 V (vs. Ag/AgCl) and a linear relationship was found between the peak height and the Sc concentration over the range $0.002\sim 0.040\text{ }\mu\text{g/ml}$. The proposed method has been used in the determination of trace Sc in rock samples. An investigation was made on the polarographic behavior and a discussion was given of the mechanism of the enhancement of the surfactant.

Key words: tetradecyltrimethylamine bromide (TTMAB), scandium, polarographic adsorptive wave

1996 年《化学传感器》征订启事

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《化学传感器》是经国家科委批准,由中国仪器仪表学会分析仪器学会主办的专业科技刊物,1981年创刊,公开发行,国内统一刊号 CN32-1406/TP,广告经营许可证,扬工商广字 003 号。本刊的主要任务是交流有关化学传感器的研制、理论研究及其在各个领域的应用,仪器与微机联用技术等方面的学术论文,促进化学传感器在各生产科技部门的普及与推广应用。是冶金、地质、卫生防疫、环境保护、食品检验、生理医学、化工、农业、国防、科研、大专院校等一切从事化学分析、工业过程控制与自动检测的科技工作者的理想工具,得力助手。得到了广大化学分析科技工作者及有关大专院校师生的热情支持和好评。

本刊为季刊,每期定价 4.50 元,全年 18.00 元(含邮费)。本刊 1996 年继续由机电部情报研究所期刊联合征订办公室征订,印有统一的期刊征订通知向全国有关单位发放,欢迎广大新老订户订阅。订阅者亦可直接与江苏电分析仪器厂财计科联系(注明汇款用途)。

开户银行:中国工商银行姜堰市(原泰县)支行

帐号:201—0221006514

邮政编码:225500

《化学传感器》编辑部

江苏姜堰八二二信箱