

锆-硝基磺酚 C-安替比林体系极谱波的研究及应用^①

张玲金^②

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 北京 100037

卢巽珍

天津地质矿产研究所 天津 300170

摘要 在 HCl-NaNO_3 介质中, Zr(IV) -硝基磺酚 C-安替比林形成的络合物在 -0.33 V (vs. SCE) 处产生一灵敏的极谱波。 Zr(IV) 在 $10 \sim 140 \mu\text{g/L}$ 与波高呈线性关系, 检出限 $4.5 \mu\text{g/L}$ 。该波具有吸附和动力性质, 为一不可逆波。方法经水系沉积物和岩石标准物质分析验证, 测定结果与标准值相符。对质量分数在 10^{-6} 水平 Zr(IV) 测定的 $\text{RSD}(n=7)$ 为 3.2% 。

关键词 极谱分析 锆 安替比林

锆是电化学性质比较特殊的元素, 其还原电位很负, 位于氢波之后, 在极谱分析中不易直接测定。有关锆的极谱吸附催化波方法已有很多报道^[1~5]。在文献的基础上, 本文提出硝基磺酚 C-安替比林- HCl-NaNO_3 极谱法测定锆的新体系。经镁共沉淀分离, 可用于测定岩石及水系沉积物中的痕量锆。研究了锆络合物波的性质, 进一步探讨了安替比林的吸附增敏作用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP-1A 型极谱仪(成都仪器厂), PAR370 电化学系列(美国 PAR 公司), $\Phi 71$ 型酸度计(美国 Beckman 公司), UV-220A 型分光光度计(日立)。

锆标准溶液: 称取 0.7062 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于小烧杯中, 用 2.5 mol/L HCl 溶解并煮沸, 冷却。以 2.5 mol/L HCl 定容在 200 mL 容量瓶中, 并用 EDTA 容量法准确标定其浓度。分取上述储备溶液逐级稀释成适当的标准工作液, 介质为 0.5 mol/L HCl 。

硝基磺酚 C 即 4, 5-二羟基-3, 6-二(2-羟

基-3-磺酸基-5-硝基苯偶氮)-2, 7-萘二磺酸(SNPC): $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 水溶液。

安替比林(Ant) 30 g/L 水溶液。

NaNO_3 水溶液 4 mol/L 。

三乙醇胺 $\varphi=10\%$ 溶液。

MgCl_2 水溶液 20 g/L Mg(II) 。

1.2 实验方法

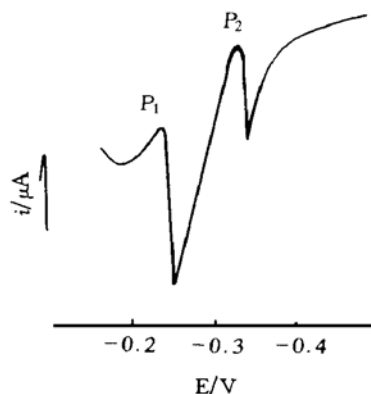


图1 导数示波极谱图

Fig. 1 Derivative oscillogram
 0.1 mol/L HCl - 0.4 mol/L NaNO_3 - $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
SNPC- 3 g/L Ant- $100 \mu\text{g/L}$ Zr(IV) 。

分取不同量的 Zr(IV) 工作液于 10 mL 比色管中, 补加 HCl 使其浓度为 0.1 mol/L ,

① 本文为硕士论文的一部分。另一部分已在 岩矿测试. 1998, 17(1): 48 发表。

② 张玲金 女, 助理研究员, 现从事环境地球化学科研工作。

加入 1.0×10^{-4} mol/L SNPC、4 mol/L NaNO_3 30 g/L Ant 溶液各 1 mL, 用水稀至刻度, 摇匀。在 JP-1A 型极谱仪上用导数部分测定, 起始电位 0.0 V, 峰电位 -0.33 V (vs. SCE)。结果表明, Zr(IV) 的质量浓度在 10~140 $\mu\text{g/L}$ 与波高呈线性关系。络合物波 P_2 及试剂空白波 P_1 ($E_p = -0.23$ V) 如图 1 所示。

1.3 最佳实验条件的确定

1.3.1 酸度对波高的影响

pH > 2.4 时, 络合物波 P_2 不出现, 体系的 pH 在 1.0~1.2, P_2 波高最大且稳定。酸度低 Zr(IV) 易水解且有其它元素干扰测定。实验选用 0.1 mol/L HCl 介质。

1.3.2 硝基磺酚 C 浓度对波高的影响

无 SNPC, P_1 、 P_2 波均不出现。SNPC 浓度增加, P_2 波高增加, P_2 波高恒定后, P_1 波随 SNPC 浓度的增加而增高, 对络合物波的测定产生影响。实验表明, SNPC 浓度在 $0.6 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ mol/L 时, P_2 波高恒定, 且不受 P_1 波的影响。本体系选用 SNPC 浓度为 1.0×10^{-5} mol/L。

1.3.3 安替比林浓度对波高的影响

在 $\text{HCl}-\text{NaNO}_3$ 介质中, 无 Ant, P_2 波不存在, 只有 SNPC 在 -0.23 V 处有一极微弱的还原波, 加入 Ant, 该峰电流迅速增加, 即为 P_1 波, 同时在 P_1 波后产生一络合物波 P_2 。Ant 浓度增加, P_1 、 P_2 波高均增加, Ant 浓度在 1~5 g/L, P_2 波高最大且恒定; 大于 5 g/L, P_2 峰正移, 受 P_1 峰影响波高降低。本体系选定 Ant 浓度为 3 g/L。

1.3.4 NaNO_3 浓度对波高的影响

就 Zr(IV)- HCl -SNPC-Ant 体系而言, 试剂空白波的峰电位 -0.26 V, 络合物波的峰电位 -0.31 V, 两波不能明显分开, 试剂空白波严重影响络合物波的测定。加入 NO_3^-

试剂空白波正移, $E_{p_1} = -0.23$ V, 络合物波负移且波高增大 $E_{p_2} = -0.33$ V。 NO_3^- 提高了体系的分辨率和灵敏度, 但其机理尚待进一步研究。 NaNO_3 在 0.1~0.8 mol/L, P_2 最大且稳定。本文确定控制 NaNO_3 浓度为 0.4 mol/L。

综上所述, 体系最佳实验条件控制为: 0.1 mol/L HCl, 0.4 mol/L NaNO_3 , 1.0×10^{-5} mol/L SNPC, 3 g/L Ant。

在最佳操作条件下, 进行空白试验 ($n=7$), 以测定结果的标准偏差 3 倍计算检出限为 4.5 $\mu\text{g/L}$ Zr(IV)。

1.4 常见元素的干扰情况

在选定条件下测定 1 μg Zr(IV) 可允许 0.1 mg Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} , 0.2 mg Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 80 μg Ti(IV), 30 μg Cu^{2+} , 20 μg Zn^{2+} , 10 μg Cr(VI)、Ge(III)、Au(III) 及稀土元素, 5 μg Tl(III)、Ga(III), 0.4 μg Hf(IV), 1 μg Th(IV)、U(VI), 0.5 μg Ta(V) 存在。样品经碱熔、三乙醇胺提取、镁共沉淀、过滤, 干扰元素基本除去, 不影响 Zr(IV) 的测定。

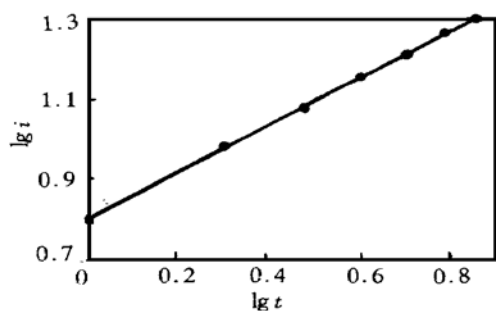
2 结果与讨论

2.1 温度对峰电流的影响

温度在 11~22 $^{\circ}\text{C}$ 时, 峰电流随温度升高而增大, 22~25 $^{\circ}\text{C}$ 峰电流达最大值且稳定不变, 在 25~45 $^{\circ}\text{C}$, 峰电流随温度升高而下降。说明络合物波在电极上有一定的吸附性。

2.2 $\lg i - \lg t$ 曲线

根据动力波方程 $i = kt$ 作 $\lg i - \lg t$ 曲线, β 值应为 2/3 (即 0.67)。在 JP-1A 型极谱仪上对该体系在峰电位处作 $\lg i - \lg t$ 曲线 (见图 2)。实验结果, 直线斜率 $\beta = 0.61$, 与理论值 0.67 接近。说明该波具有动力性质, 但与单纯的动力波不同, 体系又具有一定的吸附性。

图2 $\lg i - \lg t$ 曲线Fig. 2 $\lg i - \lg t$ curveS = 0.004, 0.1 mol/L HCl-0.4 mol/L NaNO_3 1.0×10^{-5} mol/L SNPC-3 g/L Ant-100 $\mu\text{g/L}$ Zr(IV)

2.3 电毛细管曲线

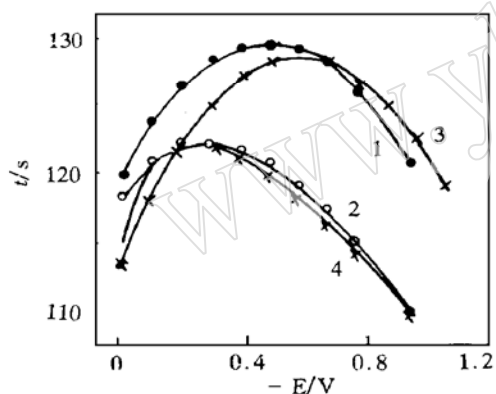


图3 电毛细管曲线

Fig. 3 The drop time curves

1-0.1 mol/L HCl-0.4 mol/L NaNO_3 - 1.0×10^{-5} mol/L SNPC-100 $\mu\text{g/L}$ Zr(IV); 2-1+ 3 g/L Ant; 3-0.1 mol/L HCl-0.4 mol/L NaNO_3 - 1.0×10^{-5} mol/L SNPC; 4-3+ 3 g/L Ant.

用 JP-1A 型极谱仪的“富集”挡测定了体系的电毛细管曲线(图3), 硝基磺酚 C 及其与 Zr(IV) 的络合物(曲线1、3)在电极上均表现出较弱的吸附性。引入安替比林(曲线2、4), 体系的吸附性都大大增强, 零电荷电位明显正移。安替比林存在时, 硝基磺酚 C 及其与 Zr(IV) 的络合物在电极上均表现出较强

的吸附性, 是由于安替比林在电极上有很强的吸附性, 吸附态的安替比林使硝基磺酚 C 及其与 Zr(IV) 的络合物在电极上易于还原。

2.4 循环伏安法

如图4所示, 体系循环伏安图的阴极支上有一还原波, 阳极支上无相应的氧化波。说明电极反应是一不可逆过程。

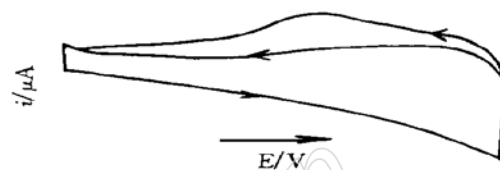


图4 循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms

起始电位-0.13 V, 终止电位-0.45 V,
100 mV/s, 5 μA , 500 $\mu\text{g/L}$ Zr(IV)。

2.5 表面活性剂的影响

试验了各种类型的表面活性剂对 HCl- NaNO_3 -SNPC-Ant-Zr(IV) 体系极谱波的影响。结果表明, 阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵、N-氯化十六烷基吡啶使波高降低; 非离子表面活性剂乳化剂 OP、聚乙二醇对波高无影响; 而阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和两性表面活性剂 N-十二烷基二甲胺基乙酸均使络合物波高有所增加。说明络合物波具有吸附性, 而且是以络阳离子形式吸附在电极上。

在 HCl- NaNO_3 介质中, 未观察到 Zr(IV) 和安替比林的还原波。硝基磺酚 C 在 -0.23 V 和 -0.55 V 处分别有一个微弱的还原波。加入 Zr(IV) 后, Zr(IV) 与 SNPC 形成蓝色络合物, 在 -0.70 V 左右产生一极谱波, 该波与 Zr(IV) 的浓度有关, 但很不灵敏, 不能用于 Zr(IV) 的测定。这与 SNPC 在滴汞电极上的吸附性较弱有一定关系。在体系中引入安替比林, SNPC 在 -0.55 V 及 -0.70 V 处的波消失, -0.23 V 处波的峰

电流增大,即为试剂空白波 P_1 , 同时在 P_1 波后产生络合物波 P_2 。根据在示波极谱仪上有关实验, 作者认为 Zr-SNPC-Ant 络合物极谱波是由于络合物中的配位体 SNPC 在电极上还原而产生的, 其电极过程有吸附作用, 还包含动力性质。

引入安替比林, 使 SNPC 本身在 -0.23 V 处的还原电流迅速增大, HClNaNO_3 -SNPC 体系在电极上的表面张力显著降低, 体系的吸附性明显增强(见图3的曲线2、4), 这可能是由于在酸性介质中质子化的 Ant 与解离的 SNPC 发生缔合作用所致。在 HClNaNO_3 介质中, Zr(IV) 与 SNPC 形成蓝色络合物, 加入 Ant, 络合物的吸收光谱发生了明显变化, 最大吸收峰红移。这是由于质子化的安替比林作为阳离子与 Zr(IV)-SNPC 络合物发生了缔合作用, 改变了络合物的光吸收性质, 也增强了它们在电极上的吸附性及电化学活性, 使得电极反应易于进行, 从而提高了极谱法测定 Zr(IV) 的灵敏度。

3 样品分析

称取试样 25.00~100.00 mg, 放入刚玉坩埚中, Na_2O_2 做熔剂, 在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 熔融 10 min, 冷却。用 $\varphi=10\%$ 的三乙醇胺提取。加入 MgCl_2 水溶液 0.5 mL, 煮沸数分钟, 冷却, 过滤, 加 4 mol/L 热 HCl 12.5 mL 溶解沉淀, 定容在 50 mL 容量瓶中, 备用。

按实验方法在选定的最佳实验条件下测定岩石及水系沉积物中的 Zr(IV) 含量, 结果与标准值相符(见表1), 对 $w(\text{Zr})$ 为 420×10^{-6} 的 GBW 07302 进行 7 次测定, 相对标准偏差 3.2%。

表1 岩石及沉积物标样测定结果

Table 1 Analytical results of rock and sediment reference materials

试样及编号 sample, No.	$w(\text{Zr}) / 10^{-6}$	
	本法 this method	标准值 standard
GBW 07301	300	310 ± 35
GBW 07302	420	460 ± 40
GBW 07303	200	220 ± 22
GBW 07304	190	188 ± 16
GBW 07305	210	220 ± 17
GBW 07306	170	170 ± 12
GBW 07308	440	490 ± 60
GBW 07309	350	370 ± 31
GBW 07310	69	70 ± 9
GBW 07311	120	153 ± 19
GBW 07312	200	234 ± 25
GBW 07103	160	167 ± 14
GBW 07104	100	99 ± 16
GBW 07105	230	277 ± 30
GBW 07106	170	214 ± 13
GBW 07107	92	96 ± 13
GBW 07108	64	62 ± 20

4 参考文献

- 1 卢巽珍, 李惠民. 硝酸介质中铈(V)-酒石酸-硝基磺酚 C 络合物极谱催化波的研究. 岩矿测试. 1987, 6(1): 54.
- 2 Ye H, He Y. Polarographic Determination of Trace of Zirconium in Ores by Use of Complex-Forming Compounds Adsorbable of the Dropping Mercury Electrode. *Talanta*. 1984, 31(8): 638.
- 3 Ogawa N, Kodaiku H, Ikeda S. On the Polarographic Reduction of Nitrate Ion in the Presence of Zirconium(IV). *J Electro Anal Chem*. 1986, 208(1): 117.
- 4 卢巽珍, 李惠民. 利用十二烷基磺酸钠-铈-硝酸体系示波极谱法测定岩矿中的微量铈. 电分析化学学术会议文集(上), C 部分. 中国化学会, 中国金属学会. 1987, 159.
- 5 高小霞, 姚修仁. 铂族元素的极谱催化波. 北京: 科学出版社, 1997. 100~104.

(收稿日期: 1997-09-19 修回日期: 1998-04-03)

Polarographic Behavior of Zirconium (IV)-SNPC-Antipyrine System and Its Analytical Application

Zhang Lingjin

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037)

Lu Xunzhen

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

A sensitive polarographic wave of Zr(IV)-SNPC-Ant. complex was observed in the solution of 0.1 mol/L HCl-0.4 mol/L NaNO₃- 1.0×10^{-5} mol/L SNPC-3 g/L antipyrine with peak potential at -0.33 V (vs. SEC). A good liner relationship between peak current and concentration of Zr (IV) in the range of 10~140 µg/L was obtained with detection limit of 4.5 µg/L for Zr (IV). It has been proved that the electrode process is irreversible and the polarographic wave for Zr(IV) complex is of absorptive and kinetic characters. This polarographic wave has been applied to the determination of Zr(IV) in some standard references (steam sediments and rocks) with satisfactory results. The precision of 3.2% RSD (n= 7) in the sample with mass fraction w (Zr) of 10^{-6} was obtained.

Key words: polarographic analysis, zirconium, antipyrine