

## 铋(Ⅲ)、铅(Ⅱ)和钒(V)极谱吸附波的研究

王瑞侠<sup>1,2</sup>, 王丽荣<sup>1</sup>, 陈 平<sup>2</sup>, 严永新<sup>2</sup>, 陆光汉<sup>\*1</sup>

(1. 华中师范大学化学系, 武汉 430079; 2. 池州师专化学系, 贵池 247000)

**摘 要:**研究了铜铁试剂(CUP)-六次甲基四胺-HAc 体系中, Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)的极谱波性质, 建立了同时测定水中 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)的新方法。上述金属离子分别在 -0.34 V、-0.58 V 和 -0.77 V 产生灵敏的极谱波。铋、铅和钒的浓度在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-8}$ ,  $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-7}$  和  $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-8}$  mol/L 范围, 分别与相应峰高呈线性关系, 检出限分别为  $1.0 \times 10^{-8}$ 、 $9.5 \times 10^{-8}$ 、 $9.0 \times 10^{-9}$  mol/L。该方法用于模拟试样中这些痕量元素的测定。

**关键词:**铋; 铅; 钒; 铜铁试剂(CUP); 极谱吸附波

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2005)08-0062-05

极谱法测定铅、铋和钒中任一元素或同时测定两种元素的方法已有报道<sup>[1-9]</sup>, 本文建立了在 CUP- $C_6H_{12}N_4$ -HAc 体系中同时测定 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)的方法。该方法灵敏度高, 已用于模拟试样分析。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

JP-2、JP-303 型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极体系(滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极), 883 型笔式记录极谱仪, BAS CV-50 W 电化学系统(美国 BAS 公司)。

CUP 溶液:  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L (储于冰箱); Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)标准溶液: 1000  $\mu\text{g/mL}$  (购于北京冶金研究所, 用时稀释至所需质量浓度); pH 5.0、1.0 mol/L 的  $C_6H_{12}N_4$  溶液(用 HAc 调节溶液的 pH); 所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

#### 1.2 实验方法

在 10 mL 比色管中, 依次加入 pH 5.0, 1.0 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 缓冲液 2.0 mL,  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP 溶液 2.0 mL, 适量的 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)溶液, 用水稀释定容至 10 mL。摇匀静置 5 min 后进行极谱测定, 记录 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)的二

次微分峰电流(图 1)。

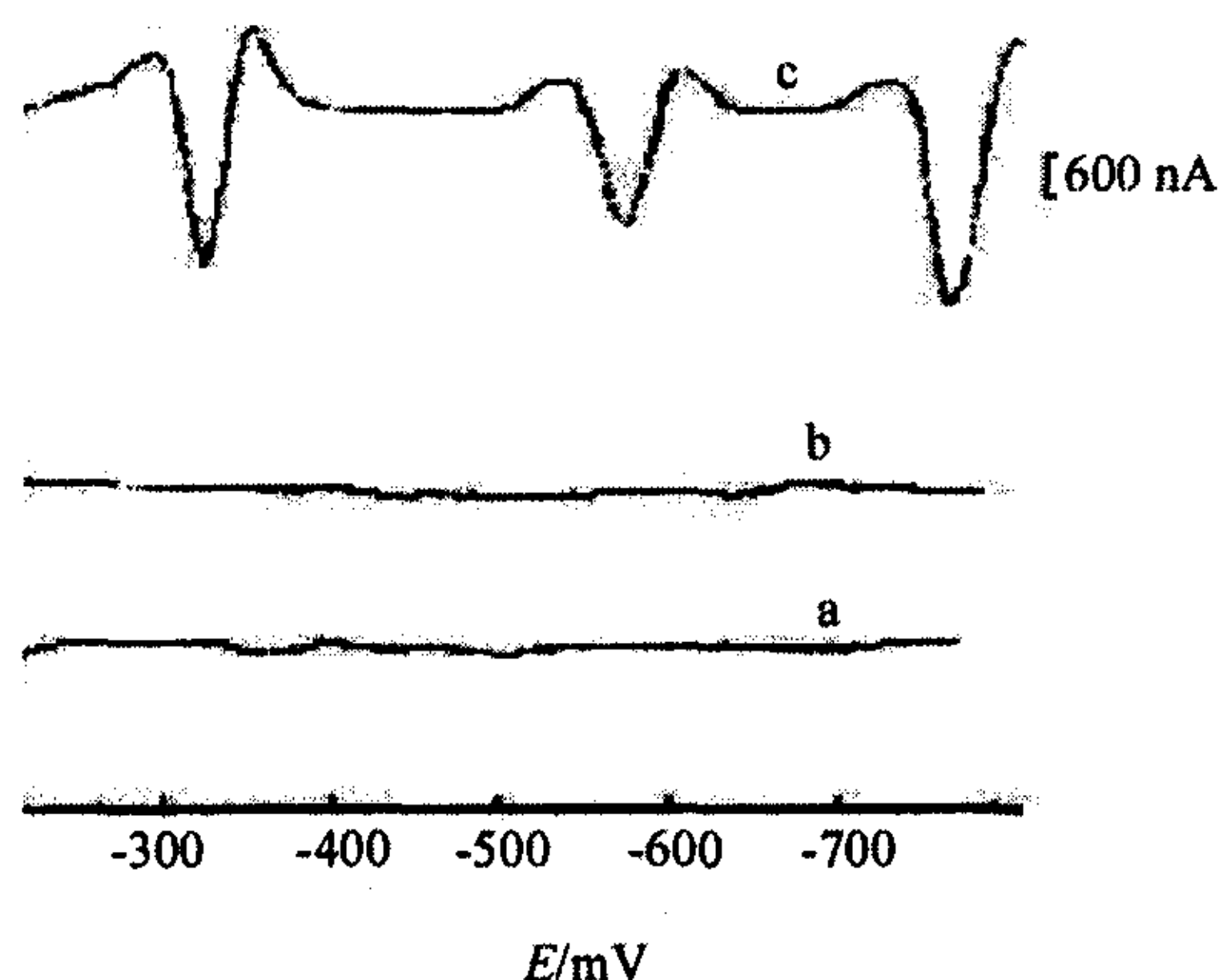


图 1 二次导数示波极谱图

Fig. 1 Second-order derivative polarograms

a - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP; b - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V); c - a +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V)

### 2 结果与讨论

#### 2.1 最佳条件的选择

试验了 NaAc-HAc、BR、PBS、 $C_6H_{12}N_4$ -HAc、 $NH_3$ - $NH_4Cl$  缓冲液等底液, 只有在  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 缓冲液中波形好, 灵敏度高。Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)峰



电位分别为 340、580 和 770 mV。实验选择  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 缓冲液为底液。

2.1.1 pH 的影响 改变  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 溶液的 pH 值,在 pH 4.5 ~ 5.0 时,Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)的峰电流大且稳定。实验选用 pH 5.0 的  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 缓冲液为底液(图 2)。

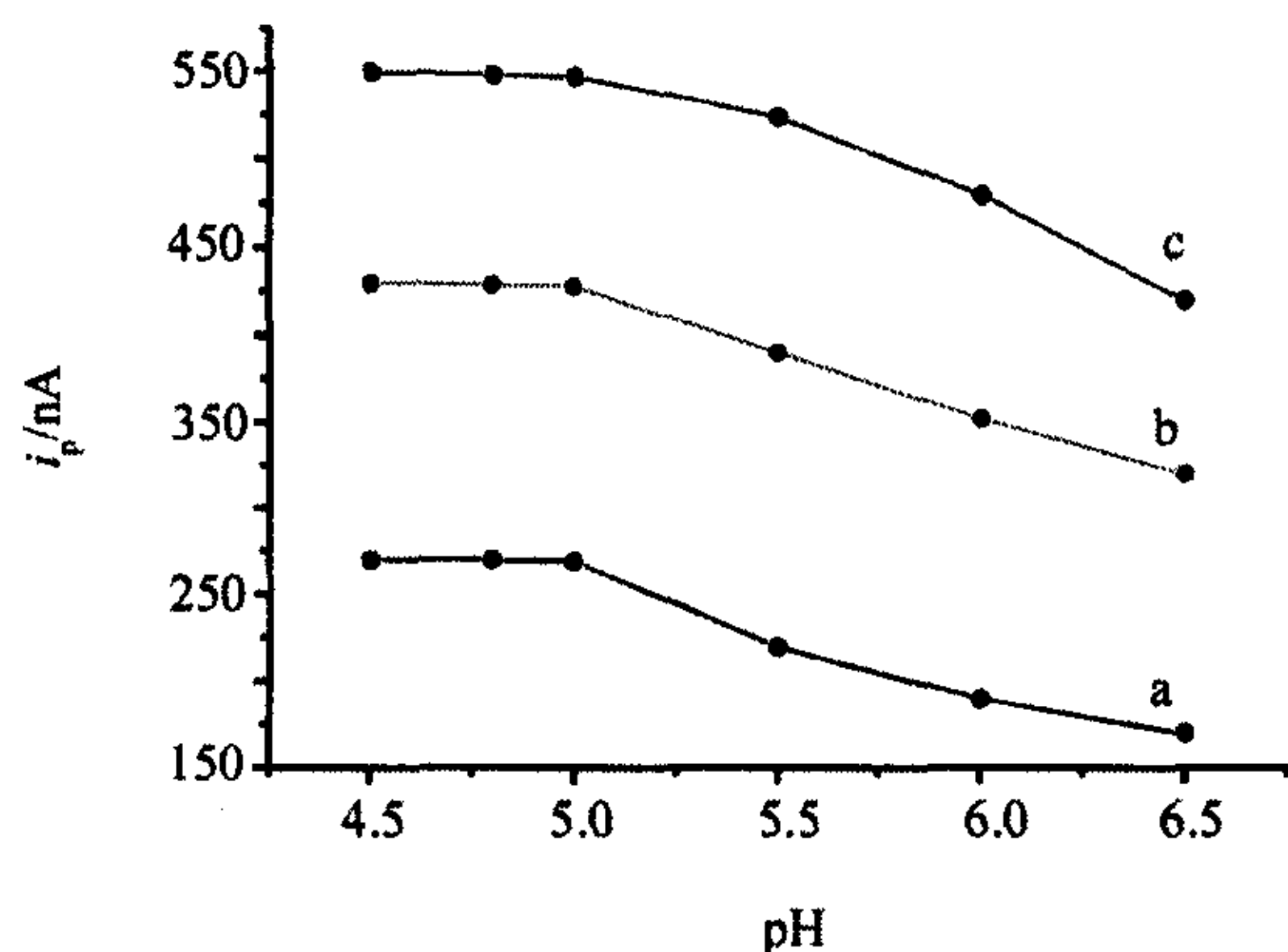


图 2 pH 对峰电流的影响

Fig. 2 Effect of pH on peak current

a - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Pb(Ⅱ); b - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Bi(Ⅲ); c. 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V)

2.1.2  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 浓度对峰电流的影响 改变 pH 5.0 的  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 缓冲液的用量,结果表明,浓度在 0.1 ~ 0.3 mol/L 之间时,Pb(Ⅱ)新峰的形状好,峰电流最大;而在 0.2 ~ 0.4 mol/L 之间时,Bi(Ⅲ)峰电流最大;V(V) 在 0.2 mol/L 时,峰电流最大。本文选用 0.2 mol/L 的  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 溶液,如图 3。

2.1.3 铜铁试剂浓度对峰电流的影响 改变 CUP 的浓度,实验表明,CUP 的浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时 Pb(Ⅱ)的峰电流达到最大;Bi(Ⅲ)在 CUP 的浓度为  $4.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时,峰电流大且稳定;V(V)随浓度的增加而增加,实验选择 CUP 的浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L,如图 4。

## 2.2 稳定性实验

实验表明,反应开始时,峰电流随时间的增加而增加。反应 5 min 后基本稳定,且被测溶液的峰电流稳定时间在 24 h 以上。

## 2.3 线性范围与检出限

在上述选定条件下,同时加入 3 种离子,测得

线性范围、线性方程、检出限(对空白溶液进行 11 次测定,用 3 倍法公式  $3\sigma/k$  求得)、相关系数和 RSD 见表 1。

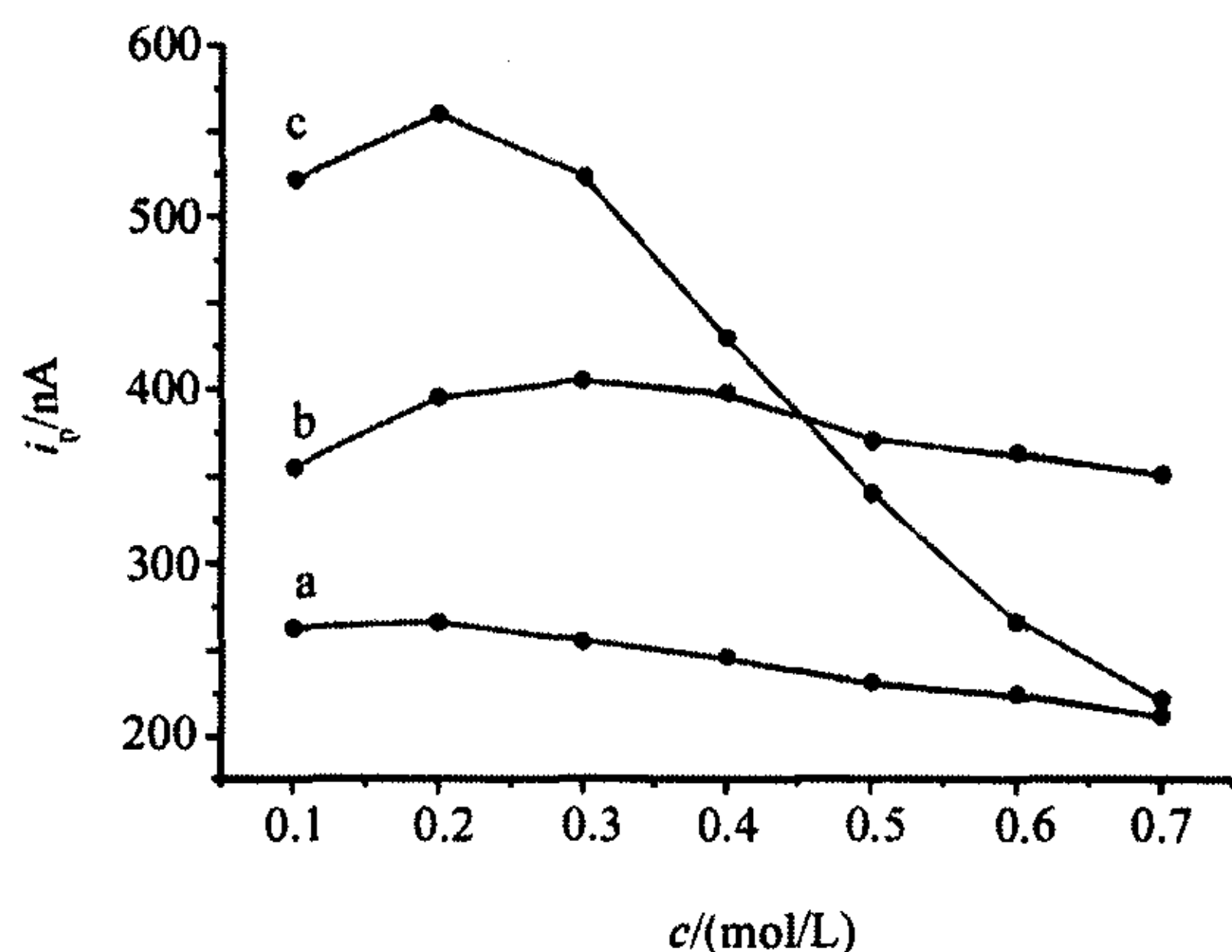


图 3  $C_6H_{12}N_4$ -HAc 浓度对峰电流的影响

Fig. 3 Effect of  $C_6H_{12}N_4$ -HAc concentration on peak current

a -  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Pb(Ⅱ); b -  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Bi(Ⅲ); c -  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP +  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V)

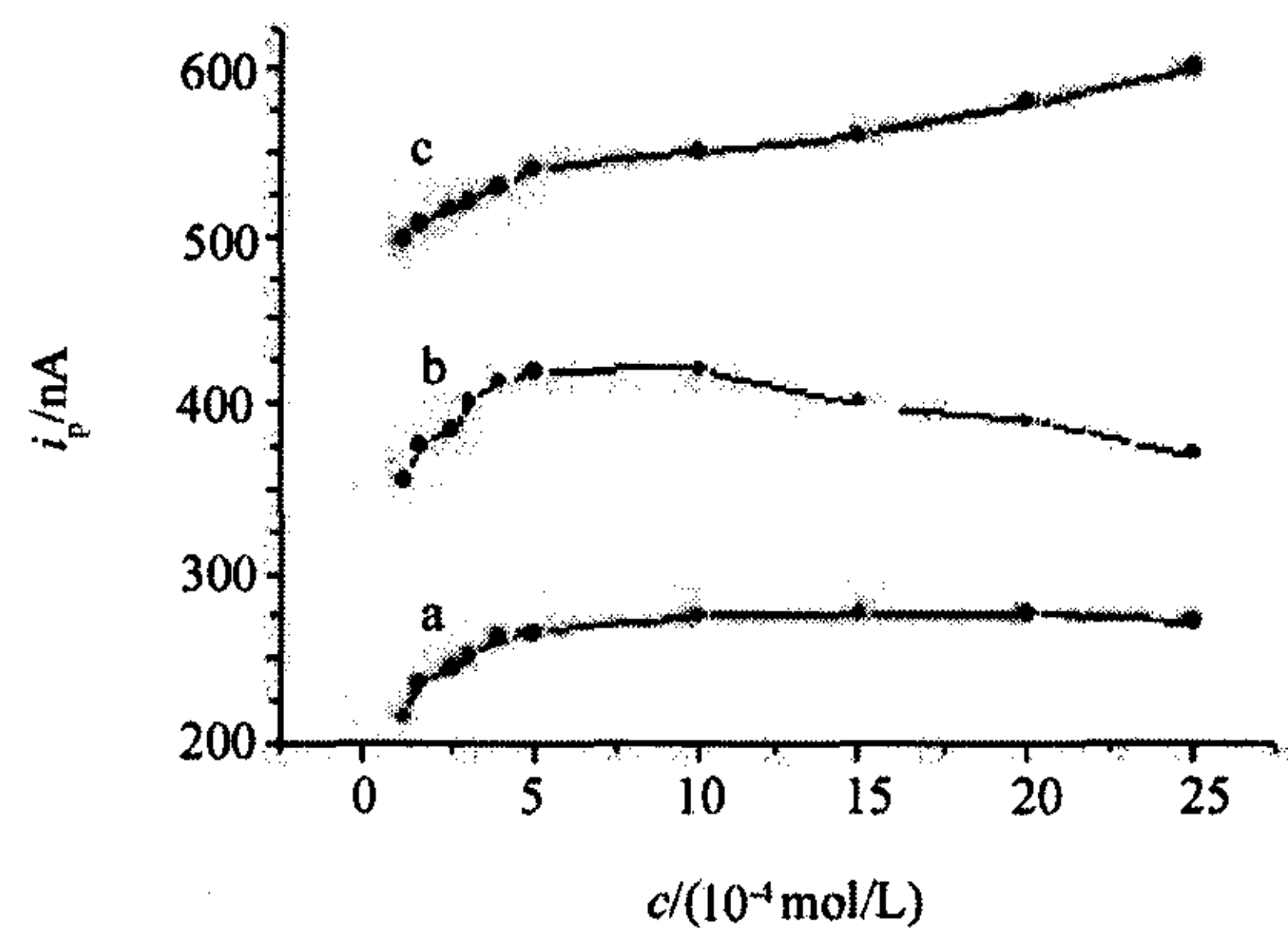


图 4 铜铁试剂浓度对峰电流的影响

Fig. 4 Effect of cupferrate concentration on peak current

a - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Pb(Ⅱ); b - 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP +  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Bi(Ⅲ); c. 0.2 mol/L  $C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP +  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V)

## 2.4 共存离子的影响

相对于  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L V(V),考查了可能存在于待测液中不同离子的干扰。结果表明:大量的  $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Ac^-$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ag^+$  不干扰测定。 $Cu^{2+}$  干扰 Bi(Ⅲ)的测定,可加适量铜试剂掩蔽。其余离子最大不干扰倍数见表 2。



表 1 线性方程及检出限

Tab.1 Correlation coefficient and RSD

金属 离子	线性范围 $c/(\text{mol/L})$	线性方程 $c/(\text{mol/L})$	检出限 $c/(\text{mol/L})$	相关系数 $r$	RSD/% ( $n=11$ )
Bi(Ⅲ)	$1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-8}$	$i_p(\text{nA}) = 57.39 + 3.74 \times 10^8 c$	$1.0 \times 10^{-8}$	0.9996	2.1
Pb(Ⅱ)	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	$i_p(\text{nA}) = 25.48 + 2.47 \times 10^8 c$	$9.5 \times 10^{-8}$	0.9993	2.0
V(V)	$5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	$i_p(\text{nA}) = -24.13 + 1.20 \times 10^9 c$	$9.0 \times 10^{-9}$	0.9997	2.3

表 2 共存离子的影响

Tab.2 Effect of coexisting ions

共存 离子	最大不干扰倍数		
	Bi(Ⅲ)	Pb(Ⅱ)	V(V)
$\text{Cd}^{2+}$	10	8	50
$\text{Al}^{3+}$	15	4000	350
$\text{As}^{3+}$	400	8	3000
$\text{Zn}^{2+}$	20	20	1000
$\text{Co}^{2+}$	20	40	120
$\text{Ni}^{2+}$	4	4	300
$\text{Sn}^{4+}$	1500	2000	大量
$\text{Cu}^{2+}$	0.25	500	1500

### 3 机理研究

#### 3.1 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)、V(V)和 CUP 络合比的测定

固定底液中金属离子 M 和 CUP 的总浓度,即  $c_M + c_{\text{CUP}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,然后改变  $C_M$  和  $C_{\text{CUP}}$  的相应比例,测定相应的极谱波高。实验采用恒定总摩尔数连续变化法求络合比。结果表明 3 种金属离子 CUP 的络合比均为 1:1。

#### 3.2 络合物在电极上的吸附性

3.2.1 电毛细管曲线 实验测得 5 种溶液的电毛细管曲线如图 5,从绘制的电毛细管曲线可知,加入 CUP 后,与底液(a)比较,电毛细管曲线下降,当溶液中同时存在 CUP 和 3 种金属离子之一时,电毛细管曲线比只存在 CUP 时更低。这表明所有的金属络合物都能吸附在电极上,而且其吸附性能比 CUP 更强。加入动物胶和聚乙烯醇等表面活性剂,峰电流降低甚至消失,进一步说明这些金属络合物的极谱波都具有吸附性。

3.2.2 循环伏安图 在 CV-50W 电化学系统上,扫速  $100 \text{ mV/s}$ ,富集时间为  $50 \text{ s}$ ,静止时间为  $10 \text{ s}$ ,起始电位为  $0.00 \text{ V}$ ,分别对底液(a)和含有  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L Bi(Ⅲ)}$ 、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L Pb(Ⅱ)}$  和  $5.0 \times 10^{-7}$

$\text{mol/L V(V)}$  的溶液(b)作循环伏安图,实验表明底液(a)在  $-0.3 \sim -0.9 \text{ V}$  内无任何还原波和氧化波,而溶液(b)只有还原波而无氧化波,说明电极反应不可逆,如图 6。

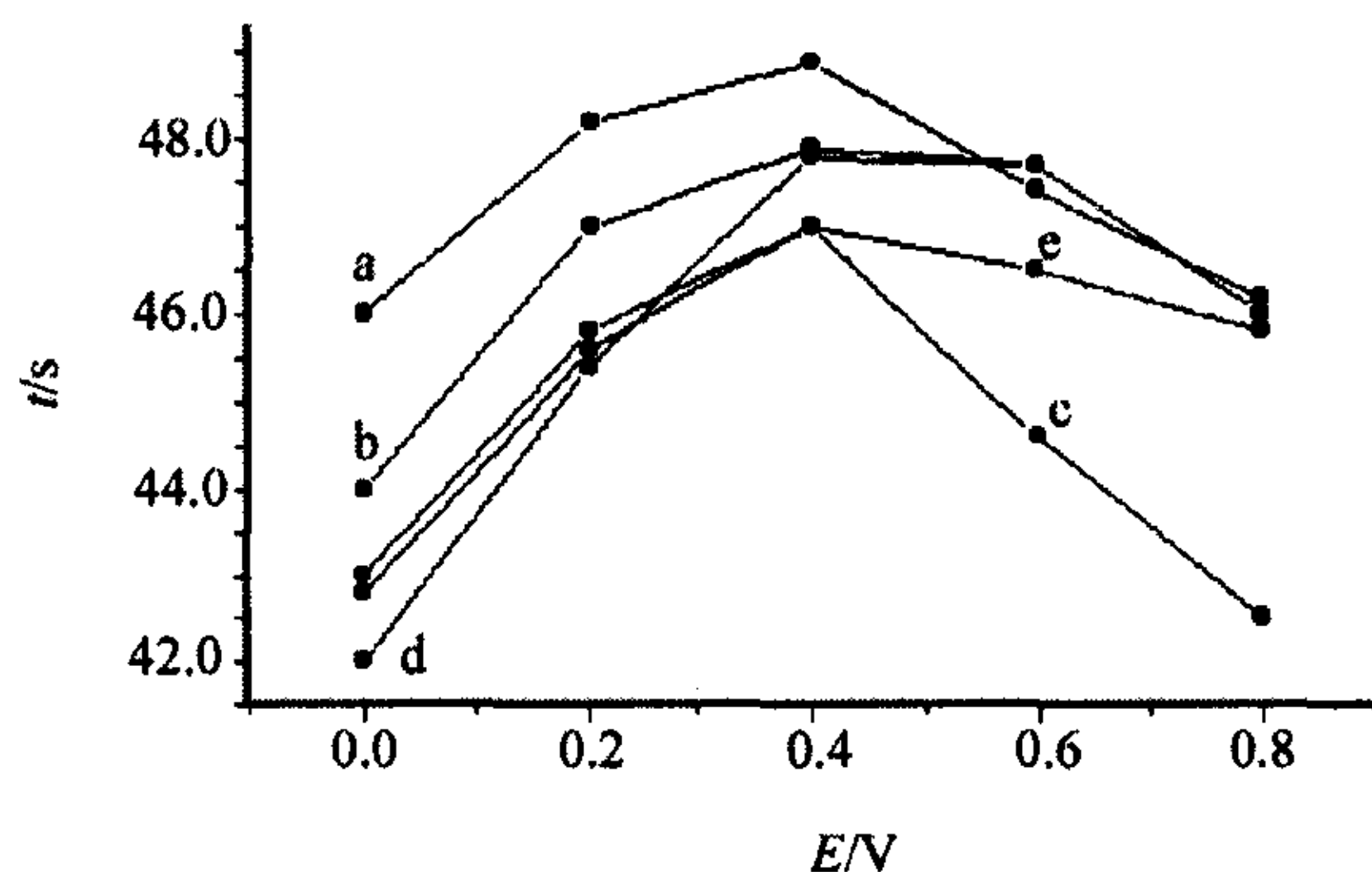


图 5 电毛细管曲线

Fig.5 Electrocapillary curves

a:  $0.2 \text{ mol/L C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-HAc}$ ; b: a +  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L CUP}$ ; c: b +  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L V(V)}$ ; d: b +  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L Bi(Ⅲ)}$ ; e: b +  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L Pb(Ⅱ)}$

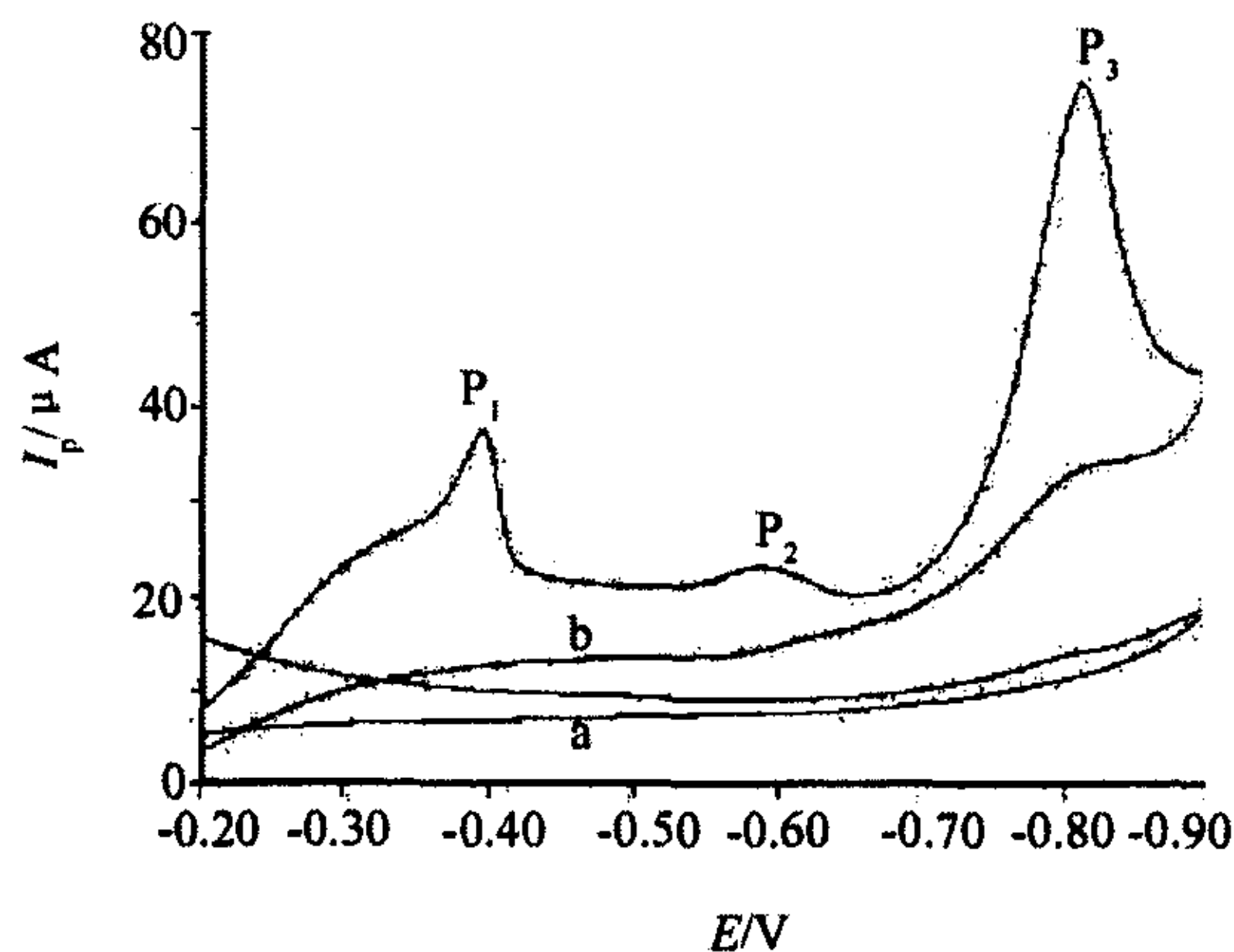


图 6 络合物的循环伏安图

Fig.6 Cyclic Voltammograms of the complexes

$P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  分别为 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V)络合物的还原波  
a - 底液; b - 络合物溶液



**3.2.3 直流极谱图** 在 883 型直流极谱仪上绘制极谱图(图 7),从图中可以看出,当溶液中不加 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V) 时(a)或不加 CUP 时(b)无峰出现。在(a)中加入 Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)和 V(V) 后,分别在 -0.34 V、-0.58 V 和 -0.77 V 左右出现一个 S 形极谱波。峰高随着金属离子浓度的增加而增大。改变汞柱高度(h),极谱波高随汞柱高度增加而增加,并有线性关系,说明该极谱波都具有吸附性。

#### 4 模拟试样中铋、铅和钒的测法

移取一定量模拟试样溶液于 10 mL 比色管中,在样品中加入 0.01% 铜试剂来掩蔽  $\text{Cu}^{2+}$  的干扰。以下操作同实验方法,按校准曲线进行定量,结果见表 3。

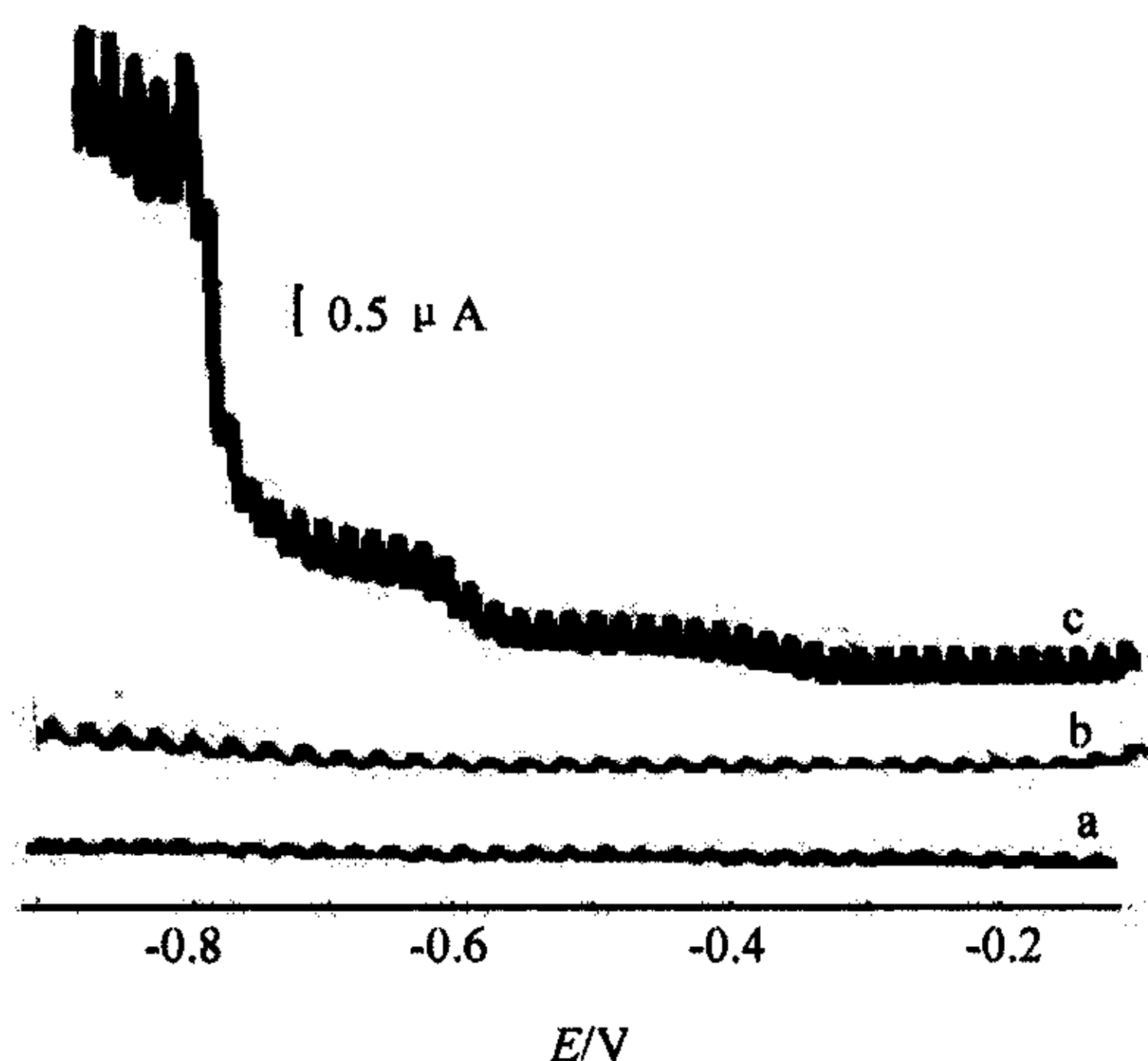


图 7 直流极谱图

Fig.7 DC polarograms

a - 0.2 mol/L  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-HAc}$  +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CUP; b - 0.2 mol/L  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-HAc}$  +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L Bi(Ⅲ)、 $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L Pb(Ⅱ)和  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L V(V); c - a +  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L Bi(Ⅲ)、 $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L Pb(Ⅱ)和  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L V(V)

表 3 模拟试样中铋、铅和钒的测定结果

Tab.3 Determination results of Bi(Ⅲ), Pb(Ⅱ) and V(V) in simulated alloy samples

样品	加入值 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	测定值 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	平均值 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	回收率 /%	RSD/% (n = 6)
1 Bi(Ⅲ)	0.110	0.098、0.095、0.097、0.097、0.096、0.098	0.097	97	1.2
Pb(Ⅱ)	0.100	0.098、0.096、0.095、0.096、0.101、0.102	0.098	98	2.9
V(V)	0.050	0.049、0.052、0.049、0.051、0.053、0.052	0.051	102	3.3
2 Bi(Ⅲ)	0.200	0.200、0.198、0.195、0.199、0.198、0.192	0.196	98	1.6
Pb(Ⅱ)	0.200	0.200、0.196、0.194、0.199、0.193、0.193	0.197	98	1.8
V(V)	0.100	0.102、0.104、0.102、0.098、0.097、0.103	1.010	101	2.6

\* 模拟试样组成 ( $\mu\text{g/mL}$ ): 1. Cu(0.100), Fe (0.112), Ni(0.100), Cd(0.100), Co(0.100), Sn(0.100).  
2. Cu(0.100), Fe (0.112), Ni(0.100), Cd(0.100), Co(0.100), Sn(0.100)

#### 参考文献

[1] Dennis Lawrenz, John Hawkins. Simutaneous Oxygen, Nitrogen and Hydrogen. Determination of Metals. JAAS. USA, 2002  
[2] Barrado Enriqe, Alvarez. Electroanalysis(N. Y.), 1991, 3 (7):715  
[3] John Hawkins. LECO TECO TCH600 Instruction Manual. LECO Corporation. St Joseph, Michigan. USA, 2002. 10  
[4] 韩玉花, 陈林林, 张松涛. 分析试验室, 1987, 6(7): 20  
[5] 莫茂盛. 理化检验-化学分册, 1981, 17(2): 31  
[6] 包晓义, 李南强. 分析化学, 2000, 2(28): 228

[7] 蒋治良, 陆 巴. 分析化学, 1991, 19(1): 111  
[8] 李益恒, 徐金鹏, 姚慰宽等. 分析化学, 1989, 17(9): 829  
[9] Lu Jianmin. Anal. Chim. Acta, 1990, 238: 375

**Study on adsorptive polarographic waves of Bi(Ⅲ), Pb(Ⅱ) and V(V)** WANG Rui-xia, WANG Li-rong, LU Guang-han (Chollege of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079), WANG Rui-xia, Chen Ping and Yan Yong-xin (Department of Chemistry, Chizhou Teach College, Guichi 247000),



Fenxi Shiyanshi, 2005, 24(8): 62 ~ 66

**Abstract:** This paper studied the adsorptive polarographic behaviors of Bi(III), Pb(II) and V(V) in presence of cupferrate-Hexamethylene telraming-HAc and developed a new method for the determination of Bi(III), Pb(II) and V(V) in water. This system showed sensitive polarographic waves of these metal ion at  $-0.34$  V,  $-0.58$  V and  $-0.77$  V, respectively. The peak current was proportional to the ionic concentration of bis-

muth, lead and vanadium in the range of  $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-8}$ ,  $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-7}$  and  $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-8}$  mol/L, with the detection limits of  $1.1 \times 10^{-8}$ ,  $9.5 \times 10^{-8}$  and  $9.0 \times 10^{-9}$  mol/L, respectively. The method could be used for the determination of these trace elements in water samples with satisfactory results.  
**Keywords:** Bismuth; Lead; Vanadium; Cupferrate; Adsorptive polarographic wave

## 中国化学会关于召开“第 9 届全国分析化学年会 暨第 9 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2006 年 10 月中旬在英雄城南昌市召开“第九届全国分析化学年会暨第 9 届原子光谱学术会议”,并委托南昌大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展和加快我国分析化学学科的发展进行学术交流和讨论,热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

### 一、征文内容

(1)原子光谱分析法;(2)分子光谱分析法;(3)色谱法与分离科学;(4)电分析化学法;(5)波谱法(包括顺磁、核磁共振);(6)质谱分析;(7)形态、表面及结构分析;(8)化学计量学;(9)生物分析化学;(10)环境分析化学;(11)联用方法与自动化分析;(12)临床与药物分析;(13)痕量分析;(14)纳米微粒与分析化学;(15)分析仪器及装置;(16)其他。凡属上述领域中的研究论文均为本次大会的征文范围。已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。

### 二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献 2~5 篇,全文不超过 2 页 A4 纸(标题小三号黑体,全文小四号宋体)、 $15\text{ cm} \times 24\text{ cm}$ ,共约 1000~1500 字(包括图表)。同时含有英文题目、作者姓名和单位。截稿日期 2006 年 5 月 30 日。

### 三、论文处理

会议筹备组将组织专家对应征论文进行评审。录用的论文将在会议上报告或报展,并在会前出版论文集,请自留底稿,所有的稿件恕不退还。

### 四、收稿地址

江西省南昌市南昌大学化学系:梁汝萍、邱萍同志收,邮编 330047。请用挂号邮寄,并在信封上注明“会议征文”,写清详细通讯联系人地址、邮编和 E-mail 地址。也可以附件直接发至:rpliang@ncu.edu.cn 和 pingqiu@ncu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见,会议具体日期、地点、注册费用等项事宜请见第二轮通知。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品,有关具体事宜请与筹备组联系。会议筹备组联系人:万益群,电话:0791-8304654;倪永年,电话:0791-8326232。传真:0791-8321370。

第九届全国分析化学年会筹备组  
南昌大学化学系、南昌大学分析测试中心