

铋(Ⅲ)、铅(Ⅱ)和钒(Ⅴ)极谱吸附波的研究

王瑞侠^{1,2}, 王丽荣¹, 陈 平², 严永新², 陆光汉 *¹

(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 1.0×10^{-6} ~ 3.0×10^{-8} , 3.0×10^{-6} ~ 1.0×10^{-7} 和 5.0×10^{-7} ~ 1.0×10^{-8} mol/L 范围, 分别与相应峰高呈线性关系, 检出限分别为 1.0×10^{-8} 、 9.5×10^{-8} 、 9.0×10^{-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^[1~9], 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: 5.0×10^{-3} mol/L(储于冰箱); Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ) 和 V(Ⅴ) 标准溶液: $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ (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, 5.0×10^{-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)。

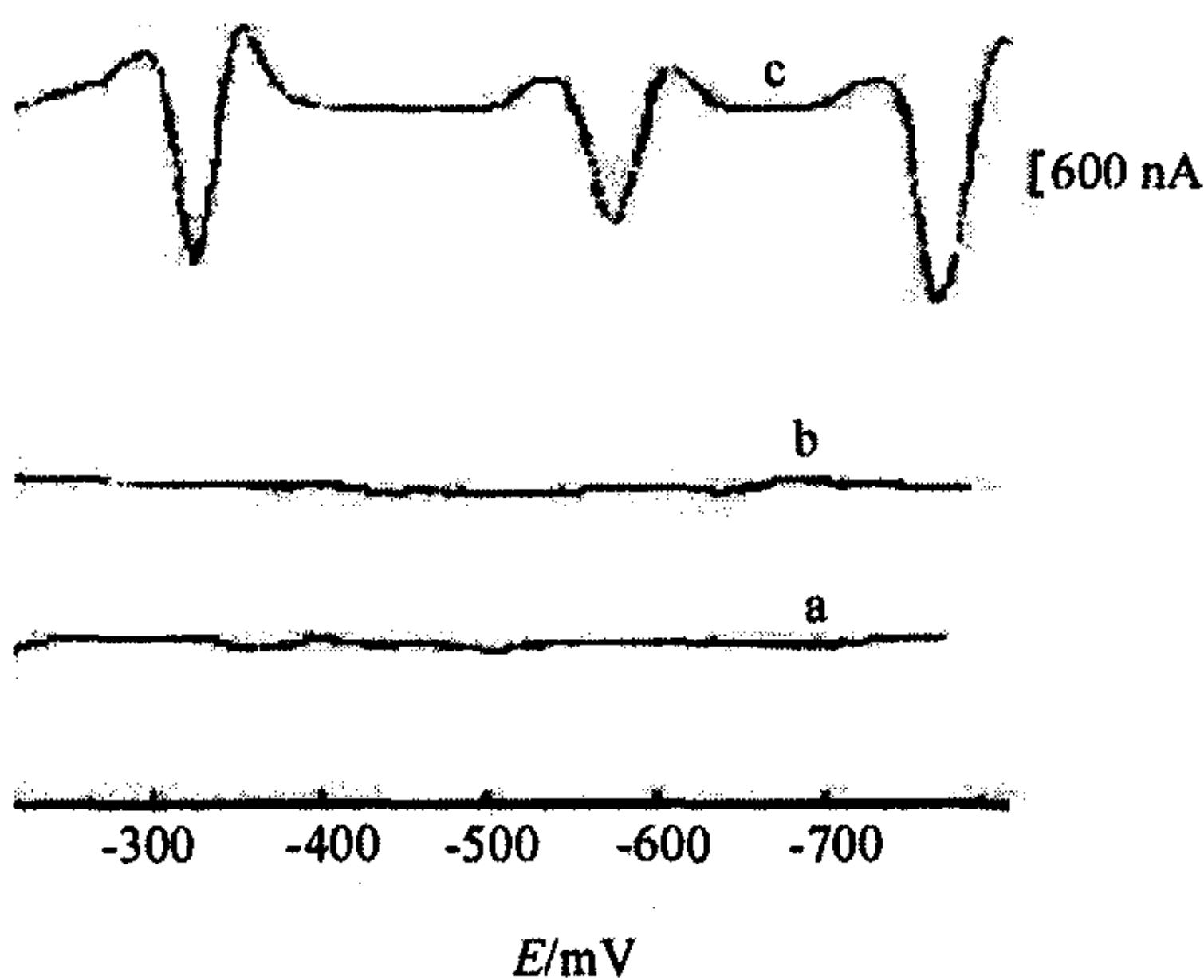


图 1 二次导数示波极谱图

Fig. 1 Second-order derivative polarograms

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

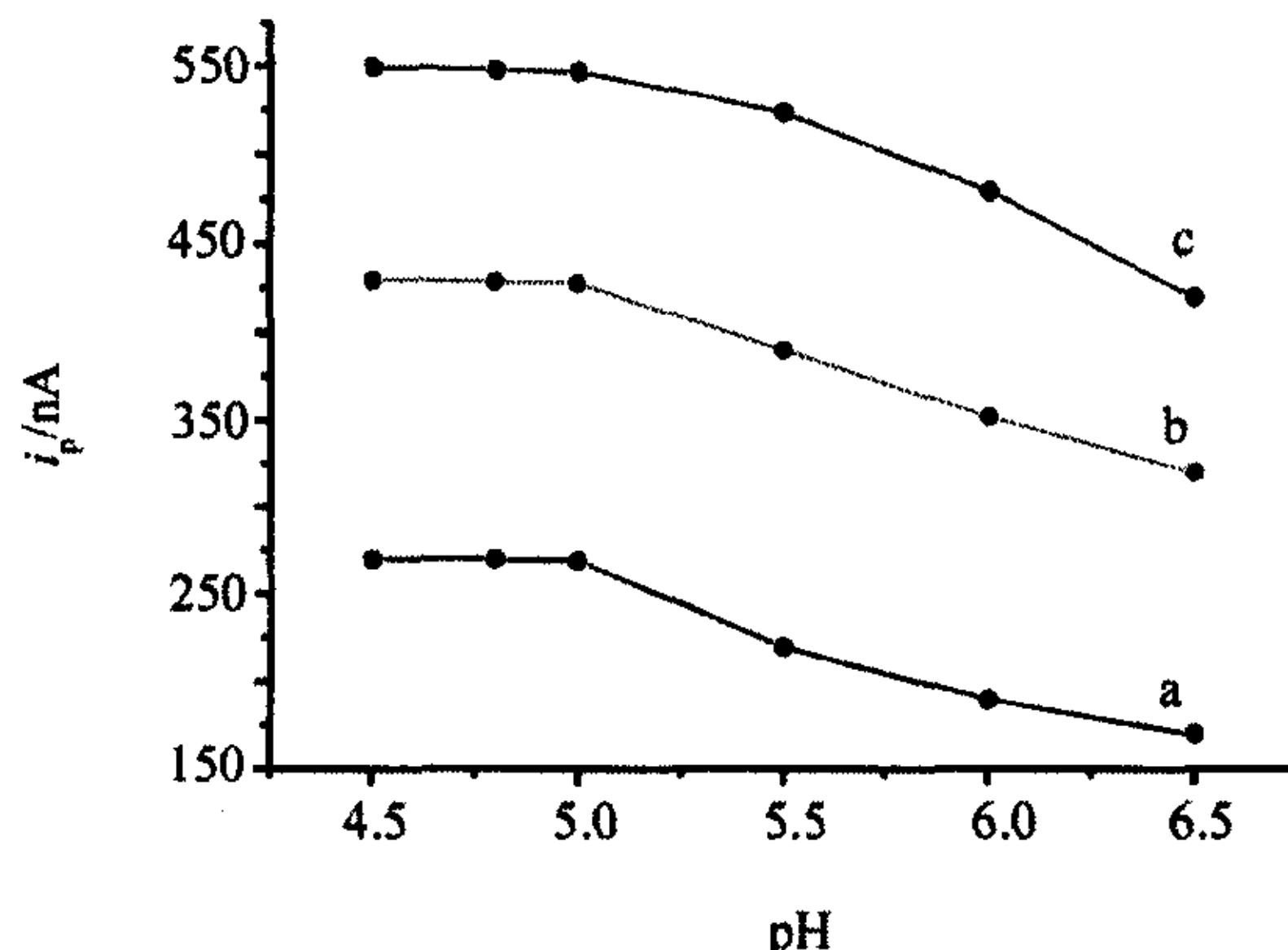


图 2 pH 对峰电流的影响

Fig. 2 Effect of pH on peak current

a - 0.2 mol/L $C_6H_{12}N_4$ -HAc + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Pb(Ⅱ); b - 0.2 mol/L $C_6H_{12}N_4$ -HAc + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Bi(Ⅲ); c - 0.2 mol/L $C_6H_{12}N_4$ -HAc + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 5.0×10^{-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 1.0×10^{-3} mol/L 时 Pb(Ⅱ) 的峰电流达到最大; Bi(Ⅲ) 在 CUP 的浓度为 4.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-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 1.0×10^{-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。

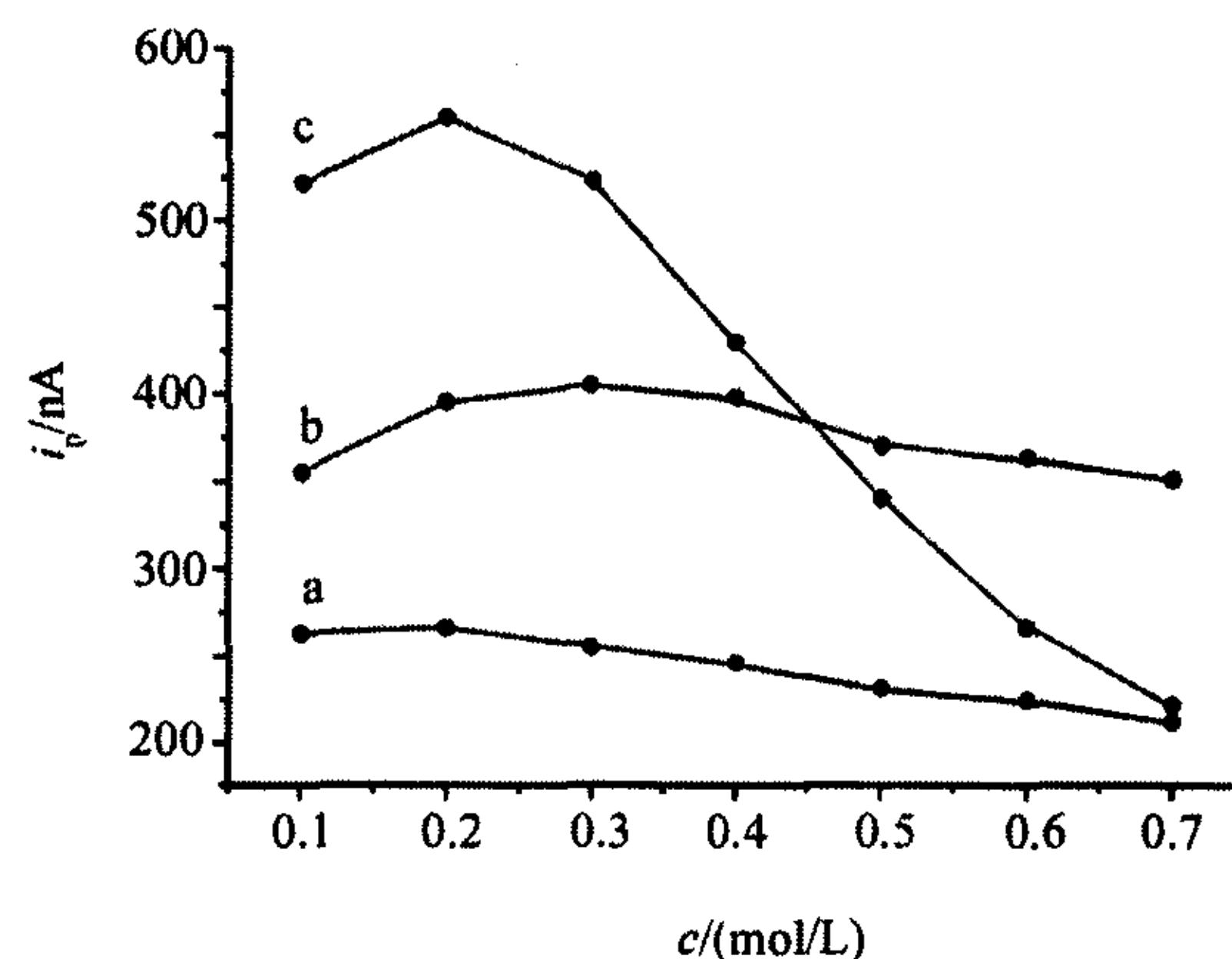


图 3 $C_6H_{12}N_4$ -HAc 浓度对峰电流的影响

Fig. 3 Effect of $C_6H_{12}N_4$ -HAc concentration on peak current
a - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Pb(Ⅱ); b - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Bi(Ⅲ); c - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + 1.0×10^{-3} mol/L CUP + 5.0×10^{-7} mol/L V(Ⅴ)

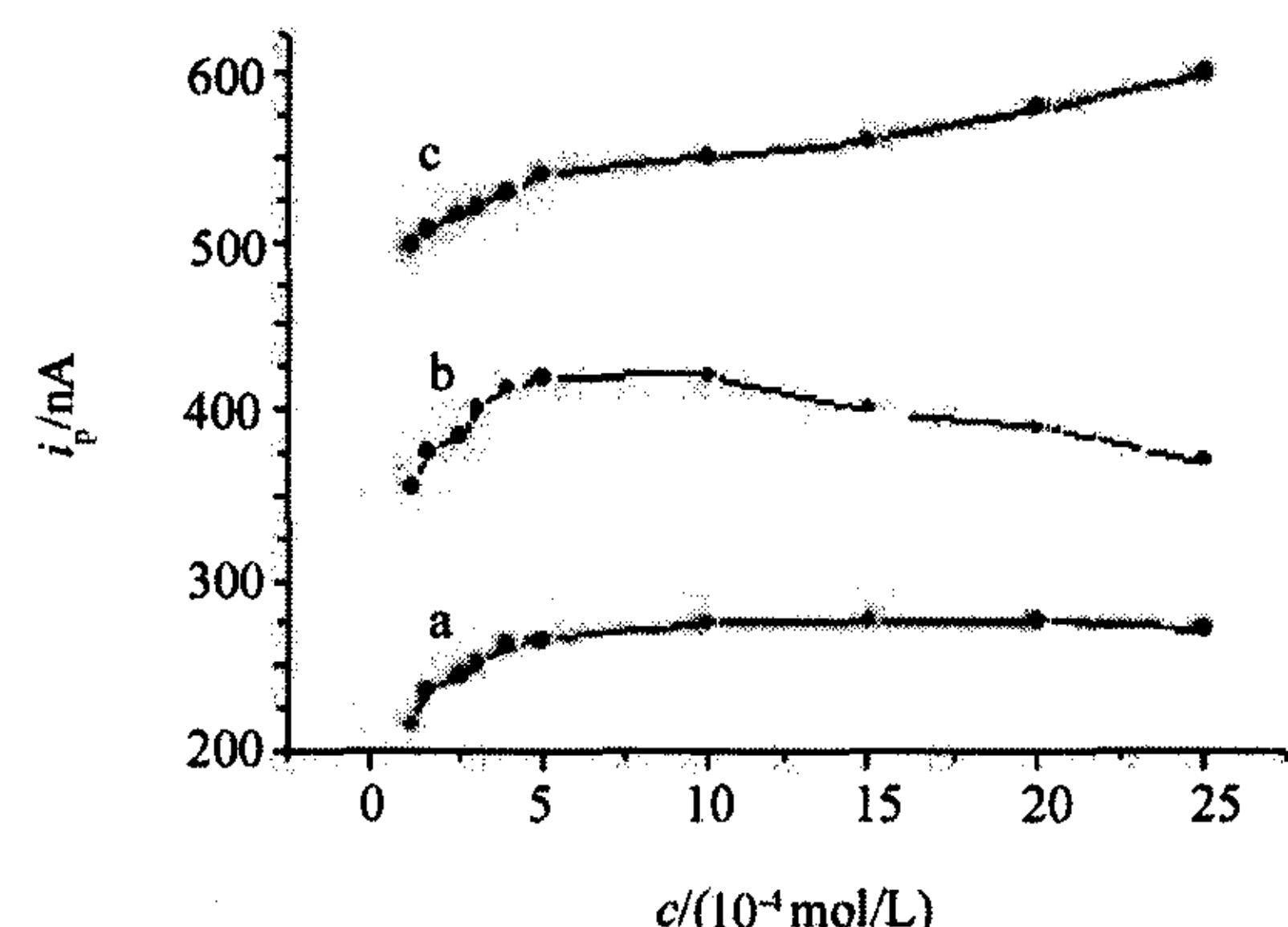


图 4 铜铁试剂浓度对峰电流的影响

Fig. 4 Effect of cupferrate concentration on peak current
a - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Pb(Ⅱ); b - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP + 1.0×10^{-6} mol/L Bi(Ⅲ); c - $0.2 \text{ mol/L } C_6H_{12}N_4$ -HAc (pH 5.0) + CUP + 5.0×10^{-7} mol/L V(Ⅴ)

2.4 共存离子的影响

相对于 5.0×10^{-7} mol/L Bi(Ⅲ)、Pb(Ⅱ) 和 1.0×10^{-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 $c/(mol/L)$	线性方程 $i_p(nA)$	检出限 $c/(mol/L)$	相关系数 r	RSD/% ($n=11$)
Bi(Ⅲ)	$1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-8}$	$i_p(nA) = 57.39 + 3.74 \times 10^8 c$	1.0×10^{-8}	0.9996	2.1
Pb(Ⅱ)	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	$i_p(nA) = 25.48 + 2.47 \times 10^8 c$	9.5×10^{-8}	0.9993	2.0
V(Ⅴ)	$5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	$i_p(nA) = -24.13 + 1.20 \times 10^9 c$	9.0×10^{-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)
Cd ²⁺	10	8	50
Al ³⁺	15	4000	350
As ³⁺	400	8	3000
Zn ²⁺	20	20	1000
Co ²⁺	20	40	120
Ni ²⁺	4	4	300
Sn ⁴⁺	1500	2000	大量
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 $c_M + c_{CUP} = 5.0 \times 10^{-6} mol/L$,然后改变 C_M 和 C_{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 mV/s,富集时间为50 s,静止时间为10 s,起始电位为0.00 V,分别对底液(a)和含有 $1.0 \times 10^{-6} mol/L$ Bi(Ⅲ)、 $5.0 \times 10^{-6} mol/L$ Pb(Ⅱ)和 5.0×10^{-7}

mol/L V(Ⅴ)的溶液(b)作循环伏安图,实验表明底液(a)在-0.3~-0.9 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。

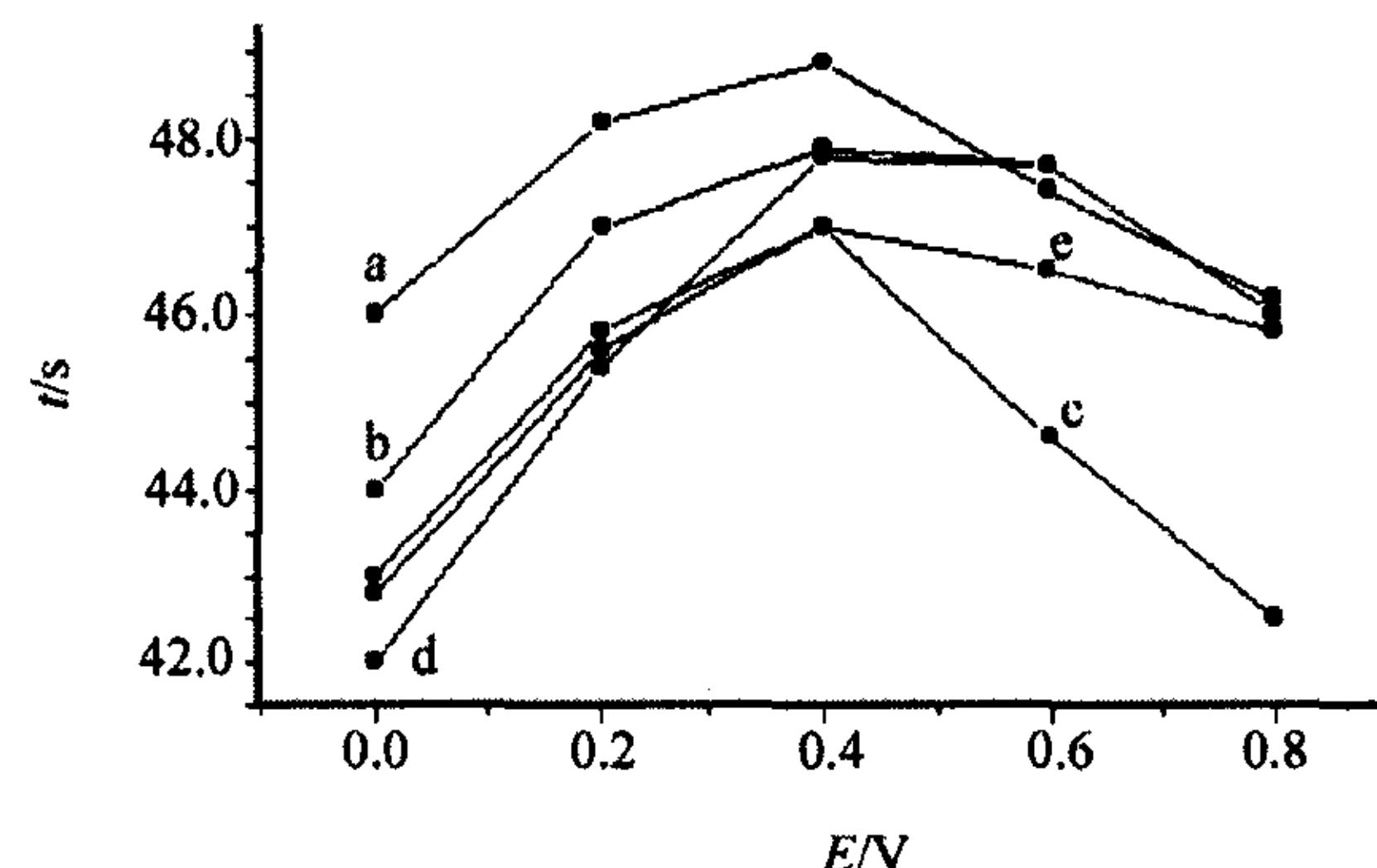


图5 电毛细管曲线

Fig.5 Electrocapillary curves

a: $0.2 mol/L C_6H_{12}N_4 \cdot HAc$; b: a + $1.0 \times 10^{-3} mol/L CUP$; c: b + $2.0 \times 10^{-5} mol/L V(V)$; d: b + $1.0 \times 10^{-5} mol/L Bi(III)$; e: b + $1.0 \times 10^{-5} mol/L Pb(II)$

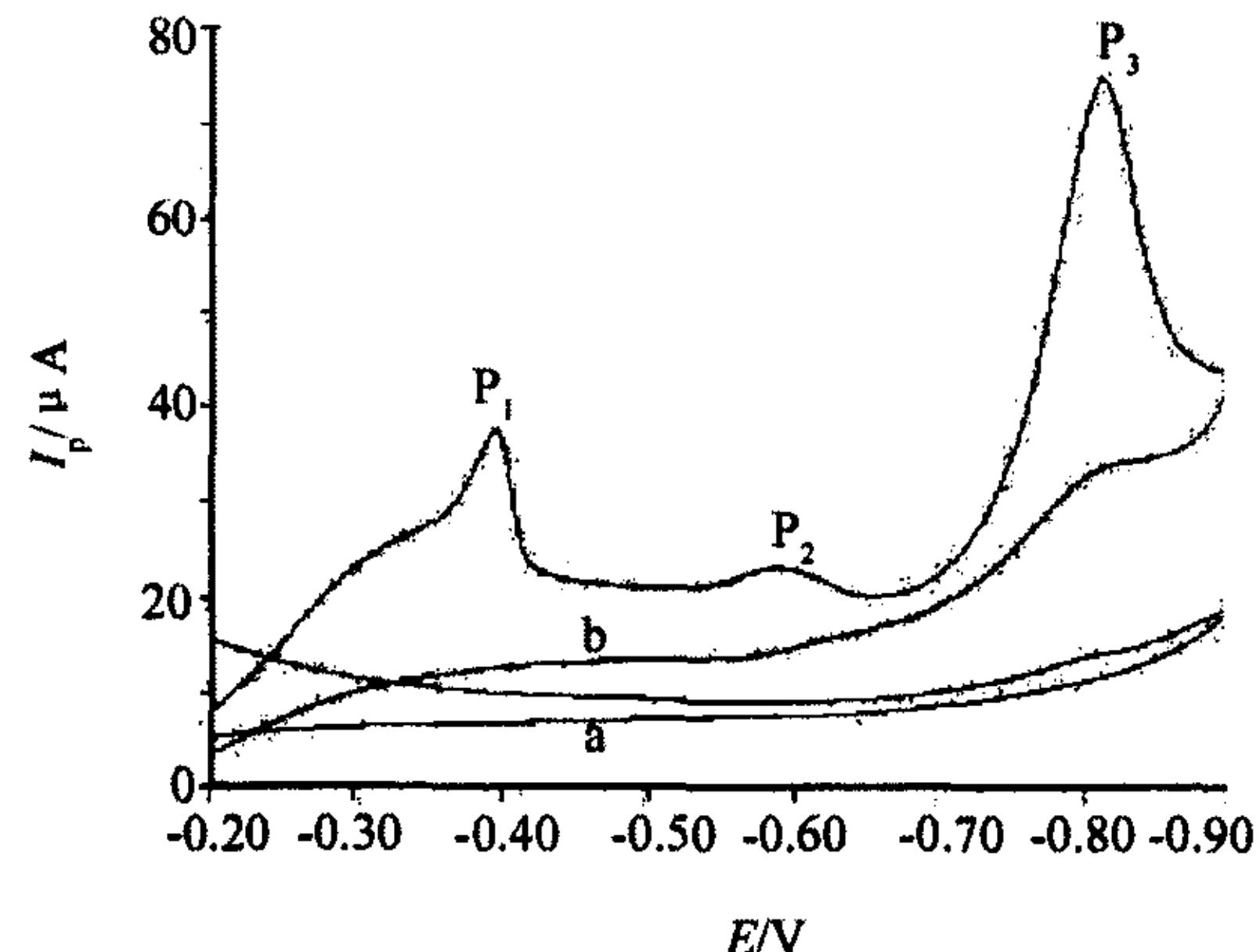


图6 络合物的循环伏安图

Fig.6 Cyclic Voltammograms of the complexes

P₁、P₂、P₃ 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Cu²⁺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。

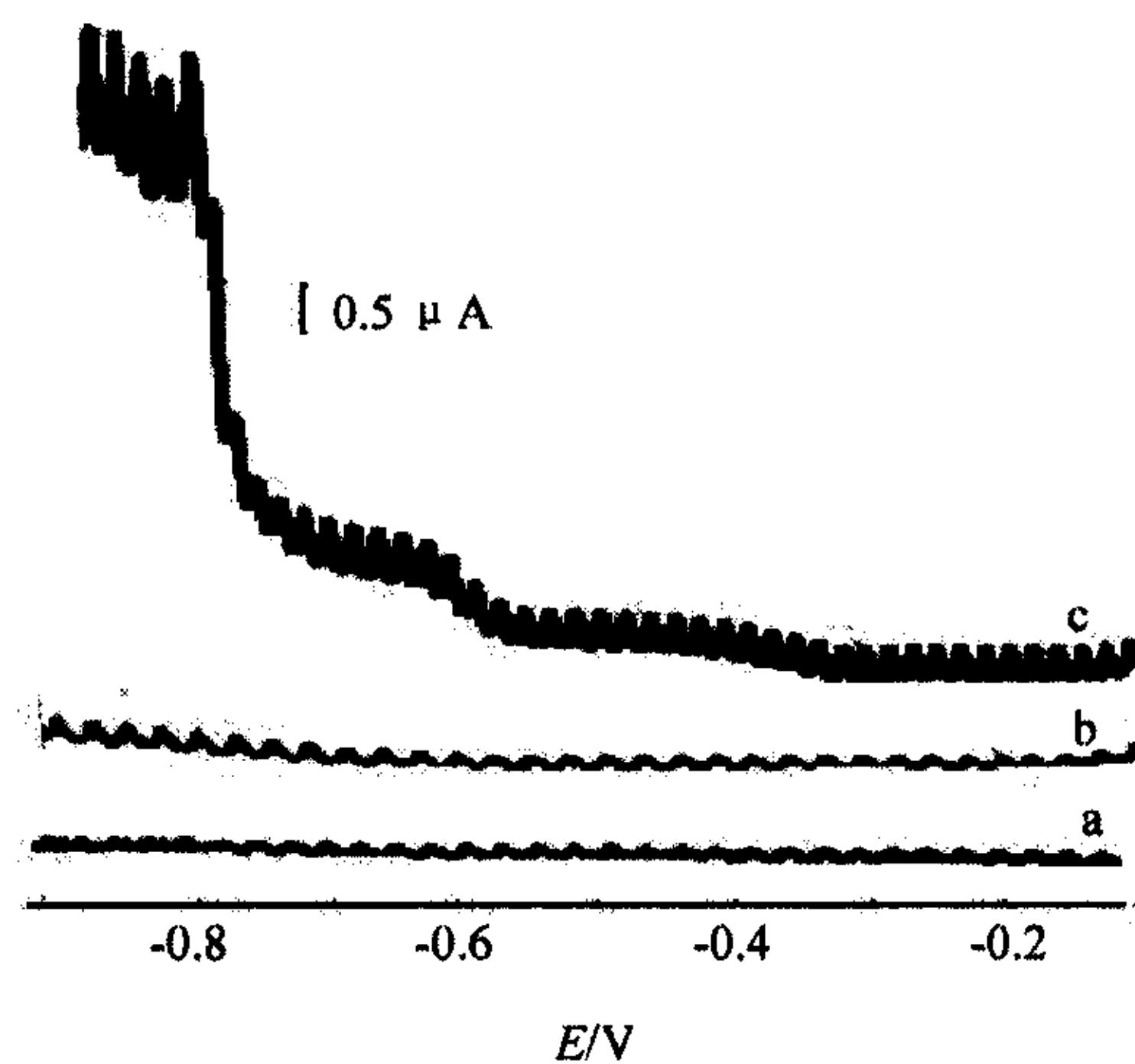


图7 直流极谱图

Fig.7 DC polarograms

a - 0.2 mol/L C₆H₁₂N₄-HAc + 1.0 × 10⁻³ mol/L CUP; b - 0.2 mol/L C₆H₁₂N₄-HAc + 1.0 × 10⁻³ mol/L Bi(Ⅲ)、3.0 × 10⁻⁴ mol/L Pb(Ⅱ)和4.0 × 10⁻⁴ mol/L V(Ⅴ); c - a + 1.0 × 10⁻³ mol/L Bi(Ⅲ)、3.0 × 10⁻⁴ mol/L Pb(Ⅱ)和4.0 × 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		测定值	平均值	回收率	RSD/ %
	ρ /(μ g/mL)	ρ /(μ g/mL)				
1 Bi(Ⅲ)	0.110	0.098、0.095、0.097、0.097、0.096、0.098	0.097	97	1.2	
1 Pb(Ⅱ)	0.100	0.098、0.096、0.095、0.096、0.101、0.102	0.098	98	2.9	
1 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	
2 Pb(Ⅱ)	0.200	0.200、0.196、0.194、0.199、0.193、0.193	0.197	98	1.8	
2 V(Ⅴ)	0.100	0.102、0.104、0.102、0.098、0.097、0.103	0.101	101	2.6	

* 模拟试样组成(μ 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 Enrique, 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 telramine-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 1.0×10^{-6} ~ 3.0×10^{-8} , 3.0×10^{-6} ~ 1.0×10^{-7} and 5.0×10^{-7} ~ 1.0×10^{-8} mol/L, with the detection limits of 1.1×10^{-8} , 9.5×10^{-8} and 9.0×10^{-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:rp.liang@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