

铈(Ⅲ)与5-NO₂-PADAT配合物催化氢波及其应用

王 勇, 张小玲, 刘 彬, 贾宏瑛

(陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要:在 pH4.5 的 HAc-NaAc 缓冲介质中, 铈(Ⅲ)与 5-(5-NO₂-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(简称 5-NO₂-PADAT)生成稳定的紫红色配合物, 并在适量的 HClO₄ 底液中于 -1.03 V(vs SCE)处产生灵敏的催化波, 据此建立了一种催化极谱法测定痕量铈的新方法。测定铈的线性范围为 4.0~130 ng/L, 检出限为 1.4 ng/L。

关键词:铈; 5-(5-NO₂-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯; 催化氢波; 极谱法

中图分类号: O614.82⁺2; O657.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2003)06-679-04

杂环偶氮邻苯胺类试剂能与金属离子在高酸度下显色, 因而将其作为一类高选择性的显色试剂在光度分析中已得到了广泛的应用。5-(5-NO₂-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(简称 5-NO₂-PADAT)作为合成的新型吡啶偶氮试剂^[1~4], 已成功地用于钴、铈、钡等金属元素的光度测定^[5~7], 但在电化学方面的应用似未见报道。研究发现, 5-NO₂-PADAT 与铂族金属铈在 pH4.1~6.5 的 HAc-NaAc 缓冲介质中生成的紫红色配合物, 在单扫示波极谱仪上于 -1.03V(vs SCE)处产生一较灵敏的催化波, 并且当以 HClO₄ 酸化时配合物不仅不被分解, 反而使催化波的灵敏度较不酸化时提高约两个数量级, 检出限可达 1.4 ng/L 铈。基于这一特性, 我们提出一种测定痕量铈的极谱分析新方法。所拟方法灵敏度高, 选择性好, 用于实际样品中铈含量的测定, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统。

铈标准溶液:用光谱纯 (NH₄)₃RhCl₆ · 1.5H₂O 按常规方法配成 0.2 g/L Rh(Ⅲ)贮备液, 工作液为 2 μg/L; **5-NO₂-PADAT 乙醇溶液:**1.0 mmol/L; **HAc-NaAc 缓冲溶液:**pH=4.5(1 mol/L); 6 mol/L

HClO₄。

所用其他试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

取一定量的铈标准溶液于 10 mL 比色管中, 依次加入 1.5 mL HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=4.5), 0.2 mL 1.0 mmol/L 5-NO₂-PADAT 乙醇溶液, 沸水浴加热 20 min。冷却后加入 4.5 mL 的 HClO₄ (1:1)溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 倾入电解池中, 记录 -1.03 V(vs SCE)处的一阶导数峰高。

2 结果与讨论

2.1 催化氢波的形成

图 1 为在不同条件下记录的示波极谱导数波。结果表明:Rh(Ⅲ)与 5-NO₂-PADAT 之间形成稳定的配合物是产生催化波的必要条件; 配合物形成后, 适当提高底液酸度, 可使催化波的灵敏度较不酸化时提高约两个数量级。

2.2 条件试验

2.2.1 酸度的影响 实验结果表明, 在 pH 为 4.1~6.5 范围内, 配合物定量形成。当固定最终测定酸度为 2.7 mol/L HClO₄ 时, 缓冲溶液的浓度在 0.05~0.2 mol/L 范围内对峰高影响不大。本文选择 0.15 mol/L, pH=4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液作为配合反应的介质。

收稿日期: 2003-05-28

基金项目: 陕西省科技计划资助项目(2002K11-G8(5))

作者简介: 王 勇(1960-), 男, 陕西兴平人, 陕西师范大学讲师, 从事分析化学研究。

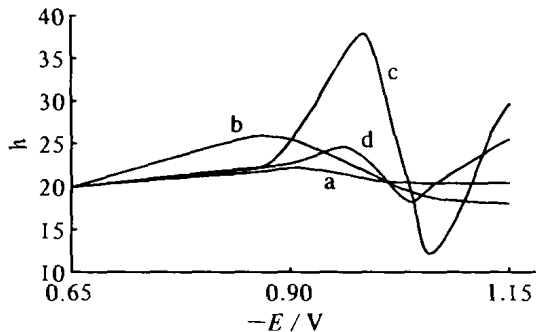


图 1 示波极谱图

Fig. 1 Derivative single-sweep polarograms

注: a 0.02 mmol/L 5-NO₂-PADAT + 0.15 mol/L pH=4.5 HAc-NaAc (*f*=5) b a + 0.39 nmol/L Rh(Ⅲ), 加热 20 min (*f*=5) c b + 2.7 mol/L HClO₄ (*f*=100) d a + 2.7 mol/L HClO₄ + 0.39 nmol/L Rh(Ⅲ) (*f*=5)

2.2.2 酸的种类及其用量的影响 在形成的配合物溶液中,分别加入 HClO₄, H₂SO₄, HCl 进行极谱测定,实验结果如图 2 所示。催化波的灵敏度顺序为 HClO₄ > H₂SO₄ > HCl。本文选择 2.7 mol/L 的 HClO₄ 作为极谱测定的介质。

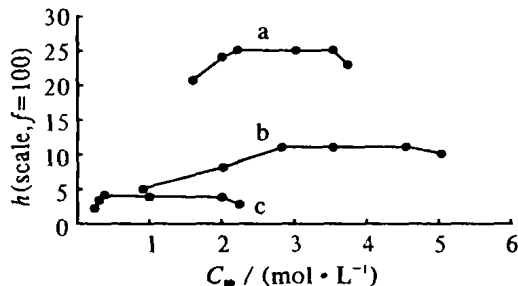


图 2 酸的种类及其用量的影响

Fig. 2 Effect of acid medium and its concentration

Rh(Ⅲ) (0.39 nmol/L) + HAc-NaAc (0.15 mol/L, pH=4.5) + 5-NO₂-PADAT (0.02 mmol/L), 加热 20 min, + acid a HClO₄ b H₂SO₄ c HCl

2.2.3 加热时间的影响 实验表明:铈与 5-NO₂-PADAT 生成配合物的速度非常缓慢,室温下放置 48 h 也几乎无波峰;置沸水浴加热 15 min 以上即可使峰高达最大值,本文选择沸水浴加热 20 min。

2.2.4 起始电位的影响 实验发现,在 -0.65 ~ -1.00 V 范围内,起始电位越正,配合物的峰越高,故选择 -0.65 V 作为起始电位。

2.2.5 5-NO₂-PADAT 浓度的影响 实验发现,5-NO₂-PADAT 的终浓度高于 0.016 mmol/L 时,其极谱波峰高达最大且恒定。因此,本文选择其浓度为 0.02 mmol/L。

2.3 共存离子的影响

实验考查了 30 余种共存离子对 Rh(Ⅲ) (40

ng/L) 测定的影响。在测定误差为 ± 5% 内,各种离子的允许量见表 1。

表 1 共存离子的影响

Tab. 1 Interferences of foreign ions on the determination of 40 ng/mL of Rh(Ⅲ)

干扰离子	允许量 [Ion]/[Rh(Ⅲ)]
Cd(Ⅰ), Mg(Ⅱ)	>10 ⁵
Pb(Ⅰ), Mn(Ⅱ), EDTA, I ⁻	>10 ⁵
Al(Ⅲ), Ca(Ⅰ), Sn(Ⅱ), Hg(Ⅰ), Ag(Ⅰ),	>10 ⁴
Bi(Ⅲ), Ni(Ⅰ), V(V), Zn(Ⅱ), Tar., Cit.	6 000
Mo(VI), Ti(IV), Cr(Ⅲ)	5 000
Cu(Ⅰ)	2 500
Sb(Ⅲ), Sn(IV)	1 000
Co(Ⅰ)	500
Ir(Ⅲ)	250
Au(Ⅲ), Fe(Ⅲ)	100
Pt(IV), Pd(Ⅰ)	50
Ru(Ⅲ)	30
NO ₃ ⁻	>10 ⁷

2.4 校准曲线与检出限

在确定的最佳实验条件下,铈浓度在 4~130 ng/L 范围内与催化波一阶导数峰高成良好的线性关系,一元线性回归方程为 $h = 1\,251.6 C_{Rh}(\text{ng/L}) - 18.6$ 。其相关系数 $r = 1.001\,5$, h 表示峰电流一阶导数的高度。对铈的检出限为 1.4 ng/L。

2.5 样品分析

应用所拟分析方法分别测定了 80-两次合金管理样及 13X-分子筛催化剂中铈的含量,结果见表 2。

表 2 不同样品测定结果

Tab. 2 Determination of Rh(Ⅲ) in mineral and catalysts

样品	参考值	测定值	RSD	回收率
80-两次合金管理样	^a 0.004 5	0.004 4	1.1	98.4
13X-分子筛催化剂	^b 0.34	0.34	0.8	101.2
活性炭载体催化剂	^b 0.14	0.14	1.6	99.3

注: a 为管理样标准值; b 为原子吸收测得值

3 催化氢波的机理和性质

3.1 峰电流和扫描前静止时间的影响

当静置时间为 5 s 左右时,峰电流随着静止周期的延长而增大;当静止周期超过 40 s 时,峰电流

达到最大且恒定,表明电活性反应物具有吸附特征。

3.2 循环伏安图

本体系的循环伏安图如图 3 所示。连续多次循环时,阴极峰高自第二次开始下降,且以后几次循环

保持不变。若在每次循环前均静止 40 s,峰高则随循环次数的增加逐渐下降。结果表明,电极还原产物同样具有吸附作用,但较反应物弱,同时表明电极过程为不可逆过程。

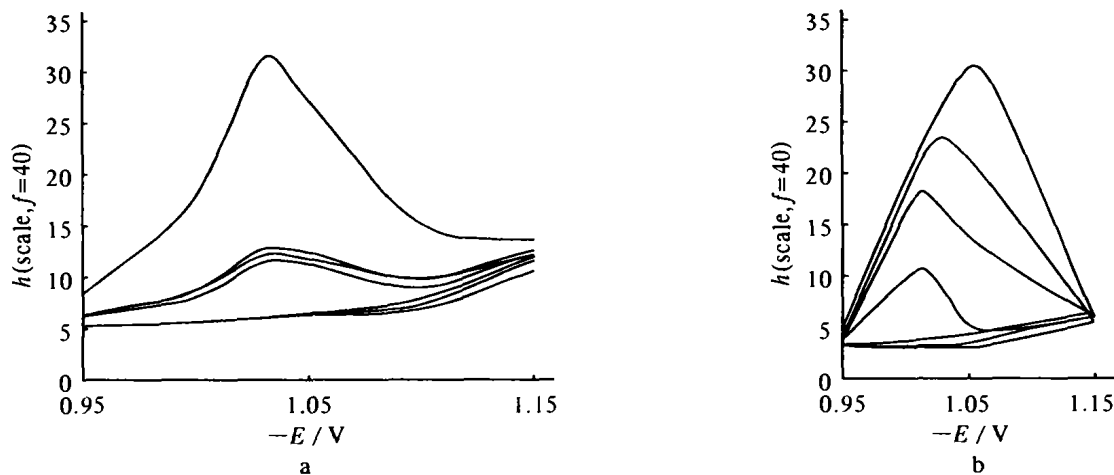


图 3 多次循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltametric curves with many times

0.39 nmol/L Rh+0.15 mol/L pH 4.5 HAc-NaAc+0.02 mmol/L 5-NO₂-PADAT,加热, +2.7 mol/L HClO₄;间隔时间 40 s;扫描速率 260 mV/s

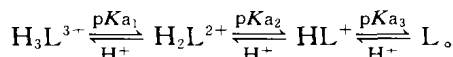
a 连续多次扫描 b 间断多次扫描,间隔时间 40 s;图中由上到下为 1~4 次扫描。

3.3 电极反应产物 H₂ 的检验

在悬汞电极上于峰电位 -1.03 V(vs SCE)处对不同组成的溶液进行电解,用 20 倍放大镜观察电极表面反应情况。结果发现,只有在 Rh(III)与 5-NO₂-PADAT 形成配合物并呈现催化波的溶液中,才有气泡产生。

3.4 电极过程机理推测

实验表明,5-NO₂-PADAT 存在如下 3 级离解平衡:



光度法测得各级离解常数 pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{a3} 分别为 -5.35±0.05, 0.05±0.05, 6.10±0.05。因此,在 pH=4.5 的 HAc-NaAc 介质中,试剂主要以 HL⁺ 及 L 形式存在,当其与 Rh³⁺ 反应时形成具有电活性的一级质子化配合物 [RhLH⁺]。该配合物质子化的 H⁺ 较 H₃O⁺ 更易于还原,故在 H₃O⁺ 放电之前产生一较灵敏的催化氢波。当溶液以适量 HClO₄ 酸化时,一级质子化的配合物进一步质子化形成二级质子化配合物 [RhLH₂²⁺]。由于二级质子化的两个 H⁺ 都能在电极上放电还原,还原产物又可发生质子化再生电活性配合物,如此形成催化循环,产生非常灵敏的催化氢波。在此过程中,中心离子 Rh³⁺ 可能也参与了电极反应。

为了对上述推测进行验证,我们进行了以下实验,为之提供了一定依据。

在形成配合物的溶液中,分别加入不同量的 HClO₄ 使底液酸度逐渐增大,记录相应溶液的一级导数极谱图,如图 4 所示。

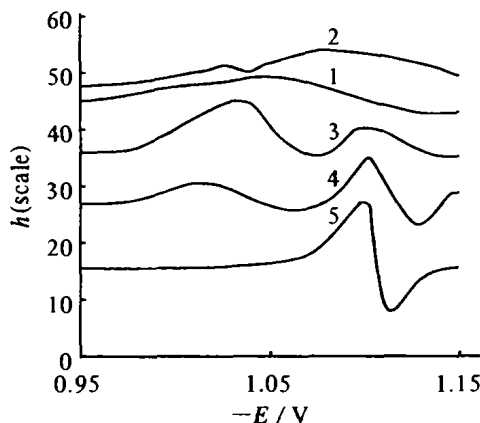


图 4 不同底液酸度时的极谱图

Fig. 4 The polarograms in solutions of various acidities

0.39 nmol/L Rh+0.15 mol/L pH 4.5 HAc-NaAc+0.02 mmol/L 5-NO₂-PADAT,加热,+HClO₄

曲线 1~5 分别为:pH=4.6,3.4,1.4,0.8,0.3;f=5,5,5,40,100

结果表明:随着底液酸度的增加,极谱曲线发生明显变化。当 pH>3.4 时,曲线上只有一个单峰且峰形较宽(曲线 1),这主要是 [RhLH⁺] 的还原,因此

催化波的灵敏度不高;当 $0.3 < \text{pH} < 3.4$ 时,曲线上呈现双峰(曲线 2, 3, 4),此时两种电活性物质 $[\text{RhLH}^+]$ 和 $[\text{RhLH}_2^+]$ 同时存在;酸度继续增大,曲线上只出现一灵敏度极高的单峰(曲线 5),峰形比较尖锐,此时 $[\text{RhLH}^+]$ 已大部分转化为 $[\text{RhLH}_2^+]$,此峰为 $[\text{RhLH}_2^+]$ 还原产生。

4 结 论

5- NO_2 -PADAT-Rh(Ⅲ)配合物的极谱波为催化氢波;利用 5- NO_2 -PADAT 测定铑,极谱法较分光光度法更为灵敏。

参考文献:

- [1] 杨 武,高锦章,康敬万.光度分析中的高灵敏反应及方法[M].北京:科学出版社,2000.
- [2] 刘根起,张小玲,张 光.钌(Ⅱ)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺显色反应的研究[J].分析试验

室,2001,20(3):51-53.

- [3] 张 光,刘根起,张小玲.2-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-5-二氨基苯胺与铂显色反应的研究[J].分析试验室,1997,16(6):1-6.
- [4] 张小玲,孙佳娟,鲁亚妮,等.双波长叠加 2-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺分光光度法铑、钯同时测定的研究[J].冶金分析,2001,21(4):23-25.
- [5] YANG Heqin, ZHANG G, ZHANG L L, *et al.* Synthesis of 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene and its application to spectrophotometric determination of microamounts of palladium[J]. Talanta, 1996, 43(5): 747-753.
- [6] 刘 彬,张 光,张小玲.新显色剂 5- NO_2 -PADAT 与钌高灵敏显色反应的研究[J].分析化学,1995,23(8): 981-982.
- [7] 张 光,张林林,张小玲.新显色剂 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯与铑显色反应的研究[J].分析化学,1995,23(9):1 032-1 034.

(编辑 陈德文)

Polarographic catalytic hydrogen wave of rhodium with 5- NO_2 -PADAT and its application to mineral and catalysts assay

WANG Yong, ZHANG Xiao-ling, LIU Bin, JIA Hong-ying

(School of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: A new method for the determination of rhodium based on the catalytic polarography of the stable rhodium-5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene (5- NO_2 -PADAT) complex has been developed. Rhodium first reacts with 5- NO_2 -PADAT to form a stable complex in acetic acid-sodium acetate buffer solution of pH 4.5 and then a polarogram was recorded in an appropriate amount of perchloric acid solution. The properties of the catalytic wave have been thoroughly studied. It was found that this wave is the catalytic hydrogen wave of Rh-5- NO_2 -PADAT complex. The mechanism of the catalytic wave was proposed and verified by further polarographic experiment. The detection limit and linear range of rhodium(Ⅲ) are 1.4 ng/L and 4.0~130 ng/L, respectively. This catalytic polarographic method has been applied to the determination of rhodium in mineral and catalysts with satisfactory results.

Key words: rhodium determination; 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene; catalytic hydrogen wave; polarography