

## 铝(III) - 铬偶氮酚KS配 合物的吸附波

张锡安\* 朱 腾\* 赛吉拉乎\*

**摘 要:** 研究了铝(III) - 铬偶氮酚KS配合物及配位体在乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH6.1)的电化学行为,并探讨了有关机理。提出了痕量铝的测定方法,其线性范围为4~200ng/ml,检出限为1ng/ml。它可用于合金钢中铝的直接测定。

**关键词:** 铬偶氮酚KS, 铝, 电化学行为

### Application of the Polarographic Adsorptive Complex Waves of Aluminium(III)-Chromazol KS

Zhang Xian\* Zhu Teng\* Saiji Lahu\*

**ABSTRACT:** The electrochemical behaviours of the Al(III)-Chromazol KS complex and the ligand have been investigated in HAc-NH Ac buffer solution (pH 6.1). The mechanism of related reactions is discussed. A new simple and sensitive single-sweep polarographic method is established for the determination of trace aluminium. The peak height of adsorptive complex wave is directly proportional to the concentration of Al(III) in the range from 0.004 to 0.200  $\mu\text{g/ml}$ , and the detection limit is 1.0ng/ml. The results of direct determination of trace aluminium in alloy steels are very satisfactory.

**KEY WORDS:** Chromazol KS, aluminium, electrochemical behaviours,

1991-06-01 收稿, 1991-11-14 修改稿

\* 化学系 (Dept. of Chemistry)

常用光度法<sup>(1)</sup>和电化学法测定铝的灵敏度、选择性和稳定性通常不能满足不同方面的要求。本文在实验不同类型的偶氮染料与铝(Ⅲ)配合物单扫描示波极谱行为的基础上,确定了铝(Ⅲ)铬偶氮酚KS(以下简称CRKS)配合物体系,拟定了铝的测定方法。该法稳定性好,不经分离即可直接测定合金钢中的痕量铝。文中还研究了配合物和配位体的电流性质及电极反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

JP-3示波极谱仪,滴汞(或悬汞)、饱和甘汞和铂丝三电极体系;SH-84悬汞电极;PXJ-1数字离子计;MEC-12A多功能微机电化学分析仪;JH2C恒电位仪;501恒温水浴( $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ )。

试剂皆分析纯级,全部用石英蒸馏水配制。

铝(Ⅲ)标准溶液:称取纯铝(纯度大于99.99%),用盐酸溶解后,配制成0.1mg/ml的溶液,用时用水稀释到2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

乙酸铵缓冲溶液(pH6.1):取600g乙酸铵和20ml冰乙酸,用水溶解,稀释到1000ml;CRKS溶液:0.05%水溶液;混合底液:前述两溶液按体积比25:2便合而成。

EDTA-Mn(Ⅱ)溶液:称取3.72gEDTA二钠盐和0.85g硫酸锰溶于水中以氨水中和到溴甲酚紫由黄变紫,用水稀释到100ml。

### 1.2 实验方法

移取适量铝(Ⅲ)标准溶液到25ml容量瓶中,控制加入盐酸总量为定值,依次加入乙酸一乙酸铵缓冲溶液和CRKS溶液,根据需要改变一种成分用量,进行有关试验;或加入10.8ml混合底液,水定容。起始电位-0.40V(对SCE,下同),二次导数单扫描极谱记录,测量-0.72V处的电流峰高。

## 2 结果和讨论

### 2.1 单扫描极谱图

在25ml乙酸一乙酸铵缓冲溶液中(pH6.1),铝(Ⅲ)不出现极谱电流。在25ml混合底液中无铝(Ⅲ)时,在-0.40V和-0.62V处出现峰形电流 $p_1$ 和 $p_2$ ;有铝(Ⅲ)时, $p_1$ 和 $p_2$ 降低,在-0.72V处出现一对称峰形电流 $p_3$ (图1),表明该电流系配合物所产生。

### 2.2 最佳底液条件选择

(1) pH值的影响 pH<5.0无电流 $p_3$ 出现,随pH值增高,电流出现并逐渐上升。pH值

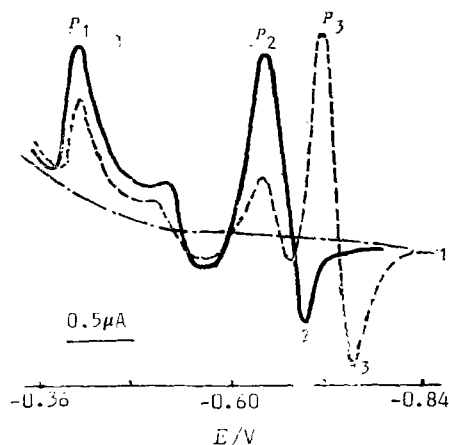


图1 单扫描极谱图

1. 缓冲溶液 2. 底液 3. 底液+铝(Ⅲ)  
Fig.1 Single-sweep polarographic waves

达6.0~6.4, 电流达最大值且恒定, pH值再增高, 则 $p_2$ 和 $p_3$ 逐渐靠近, 故选用pH6.1。

(2) 缓冲溶液的选择 比较乙酸—乙酸钠, 乙酸—乙酸钠, 氢氧化钠—邻苯二甲酸氢钾, 氢氧化钠—磷酸二氢钠, 磷酸二氢钠—磷酸氢二钠, 磷酸氢二钠—柠檬酸, 盐酸—六次甲基四胺诸体系, 除最后两体系外, 均有极谱电流。第1体系最灵敏且波形好; 选用缓冲体系9~14ml时电流最大, 继续加量, 则 $p_2$ 和 $p_3$ 逐渐靠近, 故选用10ml。

(3) CRKS浓度的影响 随CRKS浓度增加而峰电流升高, 在0.5~1.1ml时达到最大, 超过此量, 则峰电流逐渐下降, 以选用0.8ml为宜。

### 2.3 最佳实验条件的选择

(1) 原点电位的影响 配合物电流随原点电位负移有降现象。试验结果以-0.40V为最佳。

(2) 温度的影响 配合物电流的温度系数选在室温下进行最好。

### 2.4 线性范围、检出限和稳定性

选定的最佳条件: 铝(Ⅲ)浓度在4ng~200ng/ml间与配合物二次导数电流峰高呈线性关系, 峰电流至少稳定20h, 检出限为1ng/ml, 回归方程为:  $I_{p_3}(\mu A) = 3.40 \times 10^{-4} + 8.91 \times 10^{-2} C_{Al}$ ; 相关系数 $r = 0.998$ 。

### 2.5 共存离子影响

40ngAl(Ⅲ)/ml时, 大量 $K^+$ 、 $Na^+$ , 1000倍 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ag^+$ , 500倍 $Mo(VI)$ 、 $W(VI)$ , 100倍 $Sn^{4+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ti(IV)$ , 50倍 $Cd^{2+}$ 、 $As^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ , 10倍 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr(VI)$ , 5倍 $Ni^{2+}$ 、 $Be^{2+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $V(V)$ , 1倍 $Fe^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Nb(V)$ , 大量 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SCN^-$ 、 $SiO_3^{2-}$ , 500倍 $PO_4^{3-}$ , 200倍酒石酸, 10倍 $F^-$ 、柠檬酸等不干扰。 $Cr(VI)$ 可以氯化铬酰形式挥发除去, 在EDTA-Mn(Ⅱ)溶液、硫脲和甘露醇存在下, 1000倍 $Co^{2+}$ 、 $Cu^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ti(IV)$ , 100倍 $V(V)$ 不干扰。

### 2.6 分析应用

(1) 分析步骤 置适量(0.2000g)试样于锥形瓶, 用一定量混酸(盐酸和高氯酸各1份)加热到全溶, 蒸发至冒白烟, 分次加3~5ml浓盐酸至不出现棕色烟雾, 蒸至近干后加水溶解, 移于100ml容量瓶, 水定容。移取溶液2.5ml到25ml容量瓶中, 依次加1.3ml EDTA-Mn(Ⅱ)溶液、0.3ml硫脲(5%)、10.8ml混合底液, 水定容。实验方法下同。

(2) 工作曲线 称取0.2000g纯铁(含铝量小于0.0005%), 同前处理, 依次移取2.5ml溶液到8个25ml容量瓶中, 分别加入不同量铝(Ⅲ)标准溶液(控制盐酸总量为定值), 仍按分析步骤进行, 工作曲线回归方程为:  $I_{p_3}(\mu A) = 5.21 \times 10^{-4} + 0.56 \times 10^{-2} C_{Al}$ , 相关系数 $r = 0.997$ 。

(3) 分析结果 测得碳素钢(178-7)含铝0.0013%( $n=10$ ); 低合金钢(167)含铝为0.0374%( $n=10$ ), 相对标准偏差分别为2.8%和1.3%〔注1〕。取上述两试样分别加铝(Ⅲ)0.5, 1.0, 1.5, 2.0 $\mu g$ 测定, 回收率为94.8%~101%。

〔注1〕样品由冶金部钢铁研究总院提供, 参考值分别为0.00014%和0.038%。

## 2.7 电化学行为和电极反应机理的探讨

(1) 解离形态 由 CRKS 各级电离常数<sup>[2]</sup>，经微机处理可知 pH6.1 时，主要以  $H_2L^{5-}$  形态存在（萘环上羟基未电离），铝(III)此时主要以  $Al(OH)^{2+}$  形态存在<sup>[2]</sup>。

(2) 配合物组成 在上述缓冲体系中 CRKS 呈橙红色，加入铝(III)后呈兰色，吸收光谱最大吸收波长由 530nm 变为 590nm。表明生成了配合物。由极谱直线法测得配合物组成为 1:1，计算得相应条件稳定常数  $\beta = 1.76 \times 10^5$ 。

(3) 示波极谱行为 按实验条件， $p_1$  和  $p_2$  峰电流仅（二次导数）与 CRKS 浓度呈线性关系的范围分别是  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  和  $9.5 \times 10^{-7} \sim 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。电流趋于恒定的浓度分别是  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  和  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

(4) 极谱电流性质 试验结果表明（见表 1），在前述实验条件下的电流  $p_1$ 、 $p_2$  和  $p_3$  有较强的吸附性，为不可逆电极过程。

(5) 电子转移数  $n$ 、迁移系数  $\alpha$  和饱和吸附量  $\Gamma_s$  的测定

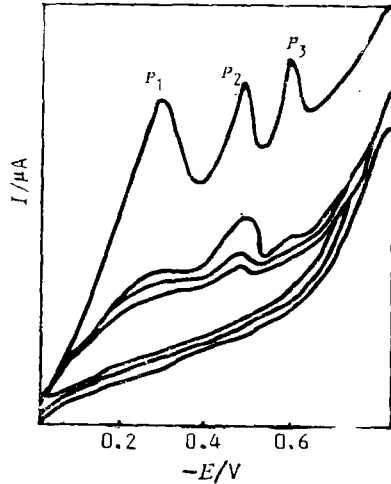


图2 多扫描循环伏安图  
25ml 底液 +  $1\mu\text{g Al(III)}$   
Fig.2 Cyclic voltametric  
curves  $Mu + lti-cyclic$

表 1 峰电流( $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ )的特征和反应可逆性

Table 1 The character of peak current and reversibility

试验项目	结 果
电毛细管曲线	CRKS 和配合物中汞表面张力较纯底液明显降低，CRKS 更明显，零电荷电势负移〔注2〕。
扫描前静止时间( $t_d$ )	$t_d$ 增长，峰电流增高，然后渐弯曲，趋平稳达恒定时间分别为 50、60、40s。
原点电位	原点电位负移，峰电流下降。
表面活性剂	各类表面活性剂加入，峰电流均下降。
温度系数( $\alpha$ ) (%/°C) (15—70°C)	$\alpha_1 = 4.9$ $\alpha_2 = 2.1$ $\begin{cases} \alpha_3 = 1.4 (40^\circ\text{C 以下}) \\ \alpha_3 = -5.5 (40^\circ\text{C 以上}) \end{cases}$ 〔注3〕
扫描速率( $v$ )	峰电流与 $v$ 成正比，峰电位随 $v$ 增大而负移。
常规脉冲伏安图	呈峰形。
$\lg I_p \sim \lg t$ 曲线斜率	$\beta_1 = 0.42$ 、 $\beta_2 = 0.71$ 、 $\beta_3 = 0.60$ 。
$ I_p^-  /  I_p^+ $	单扫一次导数示波图负峰和正峰比值均接近 1.91〔3〕。
多扫描循环伏安图	由图2，第二周开始峰电流迅速下降，其后各周很快达定值，无对应阳极电流。
离子交换树脂	CRKS 和配合物通过阴离子交换树脂后，峰电流为 0，阳离子树脂则不变。

〔注2〕可能是配合物破坏了 CRKS 分子的平面性，吸附能力减弱。

〔注3〕CRKS 分子的内氢键（随温度升高而减弱）与吸附同时发生作用的结果。

含  $7.93 \times 10^{-6} \text{ mol CRKS}$  的  $25 \text{ ml}$  前述缓冲体系中, 于  $-0.1 \text{ V}$  作恒定电位库仑分析, CRKS 还原净消耗  $3.089$  库仑的电量, 则总  $n$  数近于  $4$ 。偶氮化合物还原  $n$  只能是  $2$  或  $4$ <sup>[5]</sup>, 则  $n_1$  和  $n_2$  为  $2$ 。

不可逆吸附电极反应半峰宽为  $62.5/n \text{ mV}$  ( $25^\circ \text{C}$ )<sup>[3]</sup>, 常规示波极谱图得出  $3$  个峰平均值依为  $56$ 、 $49$  和  $56 \text{ mV}$ , 则  $\alpha_1$  为  $0.56$  和  $\alpha_2$  为  $0.64$ 。因配合物反应仅是配位体的还原, 可设  $\alpha_3$  接近  $\alpha_1$ , 则  $n_3$  为  $2$  和  $\alpha_3$  为  $0.56$ 。

各峰电位随  $\text{pH}$  值增高而线性负移, 表明质子 (个数为  $m$ ) 参加电极反应。  $E_p \sim \text{pH}$  图斜率为  $0.059m/n \alpha$  ( $25^\circ \text{C}$ )<sup>[4]</sup>, 各峰测出分别为  $0.086$ 、 $0.080$  和  $0.100$ , 则各反应质子数为  $2$ , 与  $n$  相同, 可见 CRKS 和配合物都是偶氮键的还原<sup>[5]</sup>。

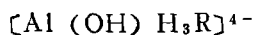
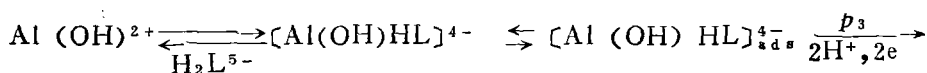
不可逆吸附电极反应饱和及吸附量为  $2.718RTI_p/an^2F^2Av$ , 实验中  $v = 112 \text{ mV/s}$ ,  $A = 0.0219 \text{ cm}^2$ , 各峰电流 ( $\times 10^6 \text{ A}$ ) 分别为  $2.89$ 、 $1.15$  和  $5.82$ , 求得各  $\Gamma_s$  分别为 ( $\times 10^8 \text{ mol/cm}^2$ )  $3.14$ 、 $1.21$  和  $6.12$ 。

#### (6) 电极反应机理

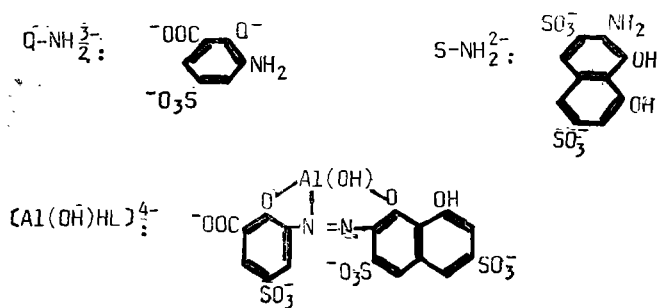
CRKS:



Al (III)-CRKS<sup>[2]</sup>:



说明:  $p_1$  和  $p_3$  峰是偶氮键还原为其氢化物;  $p_2$  峰是氢化偶氮键断裂为胺。



#### 参 考 文 献

- 1 吴心传. 湖南有色金属, 1990, (5): 51
- 2 Басаргин НН. Ж Анал. Хим, 1975, 30(10): 1938
- 3 丁世家, 谈亚珠, 张祖训. 化学学报, 1991, (49): 400
- 4 张月霞, 阎美占. 分析化学, 1991, 19(4): 386
- 5 Florence T M. J Electroanal Chem, 1974, (52): 115