

Rh(Ⅲ)-KIO₄-亮绿催化新体系的极谱研究及应用*

Polarographic Study on the New Catalytic System of Rh(Ⅲ)-KIO₄-Brilliant Green and Its Application

刘旭红 蒋治良 覃诚真
Liu Xuhong Jiang Zhiliang Qin Chenzheng

(广西师范大学 桂林市三里店 541004)
(Guangxi Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 在 pH 3.8 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中及 100℃ 加热条件下, Rh(Ⅲ) 强烈催化 KIO₄ 氧化亮绿褪色, 亮绿于 -0.60 V 处产生一灵敏的导数极谱波。据此, 本文采用线性扫描导数示波极谱研究了这一新的指示反应, 建立了一个检出限和测定范围分别为 $3.0 \times 10^{-5} \mu\text{g/mL}$ 和 $6 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ 铑的催化分析新方法, 并用于试样分析。

关键词 铑 亮绿 催化法 示波极谱法

Abstract Under the conditions of pH 3.8 acetate buffer solution at 100℃, Rh(Ⅲ) Strongly Catalyzed the redox reaction between brilliant green and KIO₄, brilliant green exhibits a sensitive derivative Oscillopolarographic wave at -0.60 V vs. SCE. On these grounds, a novel and highly sensitive catalytic method for determination of Rh in the range of 0.06~2.0 μg/mL was proposed, with a detection limit of 0.03 μg/mL Rh. Rhodium in synthetic sample and catalyst analysed by this catalytic method showed excellent results.

Key words Rhodium, brilliant green, Catalytic method, Oscillopolarography

以单扫描示波极谱作跟踪检测技术的催化动力学分析法即催化反应—示波极谱法是催化分析的一个新领域^[1~4]。它为有机试剂在无机示波极谱分析(特别超痕量贵金属分析)中的广泛应用于辟了一条新的途径^[5~7]。贵金属钨^[8]、钨^[9,10]、铑^[11]的催化反应—示波极谱法已有报道。但亮绿(brilliant green BG)在超痕量铑的催化反应—示波极谱分析中的应用尚未见报道。亮绿是一种常用的分析试剂^[12], 已用于锰的催化光度分析^[13]。我们发现, 在 100℃ pH 3.8 醋酸—醋酸钠缓冲溶液中, 超痕量铑对 KIO₄ 氧化 BG 这一缓慢反应具有极强的催化作用, BG 于 -0.60 V vs. SCE 产生一灵敏的二阶导数极谱波, 加入抗坏血酸可消除 IO₄⁻、IO₃⁻ 对示波极谱测量亮绿的影响。据此, 本文采用示波极谱法研究了利用这一新的指示反应催化测定超痕量铑的各种影响因素, 建立了一个高灵敏度高选择性测定超痕量铑的催化反应—示波极谱

分析新方法, 并用于合成试样和催化剂中铑的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

①JP-2 型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极系统, 以 SCE 作参比电极, DME 作工作电极, 铂丝作辅助电极, 原点电位置 -0.20 V, 阴极化扫描。

②pHS-2 型酸度计(上海第三分析仪器厂)。

③JY-501B 恒温水槽(上海实验仪器厂)。

Rh(Ⅲ)标准溶液 (1 000 μg/mL): 用 1.0 mol/L HCl 溶解适量 (NH₄)₃RhCl₆ $\frac{3}{2}$ H₂O 配制而成; 工作溶液用二次蒸馏水逐级稀释此贮备液而得。醋酸—醋酸钠缓冲溶液: 按不同体积比将 1.0 mol/L 醋酸与 1.0 mol/L 醋酸钠溶液混合而得。1.5×10⁻² mol/L KIO₄, 1.00×10⁻⁴ mol/L 亮绿 (BG), 0.10 mol/L 抗坏血酸 (AA)。

1.2 实验方法

在一支 25 mL 带塞比色管中分别加入 1.0 mL
Guangxi Sciences, Vol. 2 No. 2, May 1995

1994-11-28 收稿。

* 国家自然科学基金资助项目和广西青年自然科学基金资助项目。

pH3.8 HOAc-NaOAc 缓冲溶液、2.0 mL 1.5×10^{-2} mol/L KIO_4 及 1.0 mL 1.00×10^{-4} mol/L BG, 用水稀释至 10 mL 刻度, 再加入 2.5 mL 0.10 mol/L AA 溶液, 混匀, 倒入极谱池中, 测量其二阶导数波峰电流 $(I_p)_i$ 。

于另一支 25 mL 带塞比色管中分别加入一定量 Rh(III)、1.0 mL pH3.8 HOAc-NaOAc 缓冲溶液、2.0 mL 1.5×10^{-2} mol/L KIO_4 及 1.0 mL 1.00×10^{-4} mol/L BG, 用水稀释至 10 mL, 混匀, 置 100°C 水中准确反应 10 min, 取出用自来水冷却中止反应。再加入 2.5 mL 0.10 mol/L AA, 混匀。测量此催化反应溶液的峰电流 $(I_p)_c$ 。计算 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 值。

同上步骤做非催化反应, 测得其峰电流 $(I_p)_u$ 。求算 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_u]$ 值 (即空白值)。

2 结果与讨论

2.1 BG 的示波极谱特性

BG 是一种常见的三苯甲烷染料, 早已用于光度分析, 由于它的络合能力较弱, 在示波极谱分析中很少应用。本文结合铈的催化反应—示波极谱分析法研究对 BG 的示波极谱特性进行了探讨。

2.1.1 在 pH3.8 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, BG 于 -0.60 V 处产生一灵敏的单扫描示波极谱波 (图 1), 其中以二阶导数波峰电流最大。BG 浓度在 $6.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内与 I_p 成正比。

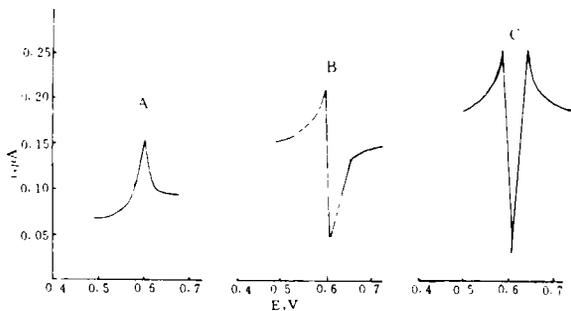


图 1 BG 的示波极谱波

Fig. 1 The oscillopolarographic waves for brilliant green

A: 常规波; B: 一阶导数波; C: 二阶导数波

A: Normal wave; B: First derivative; C: Second derivative

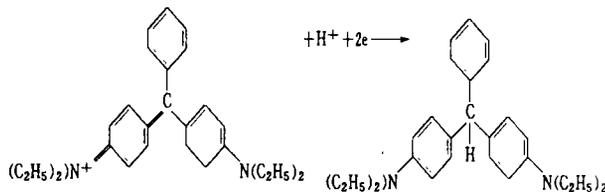
2.1.2 含有 5.0×10^{-5} mol/L BG 溶液的电毛细管曲线较无 BG 的电毛细管曲线低。这说明, 该波具有吸附性。

2.1.3 实验表明, 在 20~45°C 之间, 其平均温度系数为 -0.87%/°C。

2.1.4 表面活性剂对该波的影响试验表明, 当分别

加入溴化十六烷基三甲胺、十二烷基硫酸钠, 四甲基碘化铵和 Tween-80, 峰电流均降低。这亦说明该波具有吸附性。

2.1.5 亮绿系三苯甲烷染料, 它具有长的共轭键, 易被某些还原剂还原形成隐色体。BG 易在 DME 上还原, 但其隐色体则不易在 DME 上还原。实验表明, BG 在碱性介质中无波产生; 在酸性介质中, E_p 随 pH 值增高负移, 这说明电极反应有 H^+ 参与, 该电极反应为:



2.1.6 实验表明, IO_4^- 和 IO_3^- 干扰 BG 的示波极谱测量。为消除其影响, 我们试验了抗坏血酸等还原剂。结果表明, AA 既能彻底消除 IO_4^- 、 IO_3^- 的干扰又不影响 I_p 的测量。0.10 mol/L AA 用量选择 2.5 mL 为宜。

2.2 催化测定铈的方法原理

在催化分析中, 有固定时间法、固定浓度法和速率法^[14]。由于该指示反应在常温下不进行, 且 IO_4^- 、 IO_3^- 干扰亮绿的示波极谱测量。因此该催化体系适合采用固定时间法, 这样操作简便。参考文献 [15], 对于该催化反应体系和非催化反应体系分别有以下关系式:

$$\lg[(I_p)_i/(I_p)_c] = (K_c[Rh] + K_u)t \quad (1)$$

$$\lg[(I_p)_i/(I_p)_u] = K_u t \quad (2)$$

式中 $(I_p)_i$ 系反应时间 t 为 0 min 时 BG 的二阶导数波峰电流, $(I_p)_c$ 和 $(I_p)_u$ 分别是反应时间 t min 时催化体系和非催化体系中 BG 的峰电流, K_c 和 K_u 分别为催化反应和非催化反应的表现速率常数。由 (1) 式减 (2) 式得:

$$\lg[(I_p)_u/(I_p)_c] = K_c[Rh]t \quad (3)$$

(3) 式表明, 在一定条件下, $\lg[(I_p)_u/(I_p)_c]$ 值与 Rh 浓度成正比。这为本法定量的理论依据。

2.3 Rh(III)- IO_4^- -BG 体系的示波极谱研究

在催化分析中(尤其是以反应物作指示组分者), 采用高灵敏分析技术作催化动力学分析法的检测技术, 是进一步提高催化法灵敏度的根本途径之一^[15]。对于该指示反应, 亦可用分光光度法做亮绿的测量技

术,但灵敏度远不如示波极谱法,且吸光度值被限制在很窄的范围。故本文采用示波极谱法研究题示催化体系。图2表明,痕量铑对 KIO_4 氧化亮绿这一反应具有强烈的催化作用。

2.3.1 条件选择 采用单变量变换法分别研究了pH值、 KIO_4 和BG浓度、反应时间和温度对 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 和 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_u]$ 值的影响。条件的选择一般以 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 值较大、 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_u]$ 值较小(即空白值较低)为原则。

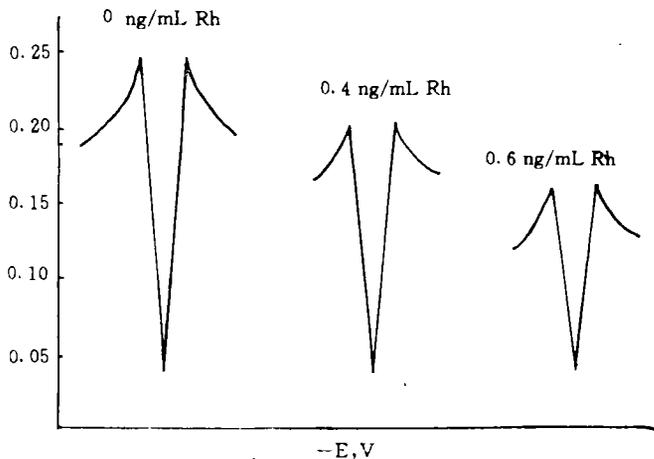


图2 峰电流与铑浓度的关系

Fig. 2 Dependence of I_p on rhodium concentration

我们分别研究了在不同浓度 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和不同pH的 $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 缓冲溶液中 $\text{Rh}(\text{III})$ 的催化活性。结果表明, $\text{Rh}(\text{III})$ 在pH3.5~4.4 $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 缓冲溶液中的催化活性最强即 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 值最大、 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_u]$ 值很小。本法选择pH3.8 $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 缓冲溶液。当 KIO_4 浓度高于 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 后, $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 值趋于稳定。本法选择 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ KIO_4 。图3示出了指示组分BG浓度与lg值的关系曲线。BG浓度较低,测铑的灵敏度较高,但方法的精密度较差且测铑的线性范围较窄(因 $(I_p)_u$ 值较小)。权衡方法灵敏度、精密度及线性范围,本文选择 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ BG。实验表明,当反应温低于 40°C ,催化反应极慢,故可用自来水冷却中止反应;随着温度($50\sim 100^\circ\text{C}$)升高,催化反应显著加快,但非催化反应仍然很慢。为有较高的灵敏度,本文选择 100°C 。反应时间较长,方

表1 合成试样分析

Table 1 Analysis of synthetic sample

合成试样组成 Composition of Sample ($\mu\text{g/mL}$)	单次测定值 Single determination (ng/mL)	平均值 Average (ng/mL)	相对误差 Relative error (%)	RSD %
0.01 $\text{Rh}^{3+} - 3\text{Os}^{4+} - 5\text{Pt}^{4+} - 5\text{Pd}^{2+} -$ $5\text{Au}^{3+} - 5\text{Ag}^+ - 5\text{Hg}^{2+} - 5\text{Ni}^{2+} - 3\text{Cr}^{6+}$	9.80 9.85 9.96	10.1	+1.0	2.9

法灵敏度较高,但分析速度较慢。权衡二者,本法选择10 min。

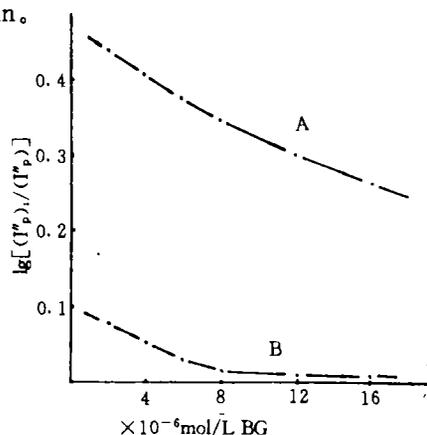


图3 BG浓度的影响

Fig. 3 Effect of brilliant green concentration

A: 催化反应; B: 非催化反应

A: Catalytic reaction (0.8 $\mu\text{g/mL}$) B: Uncatalysed reaction

2.3.2 工作曲线 在实验方法条件下,铑浓度在0.06~2 ng/mL范围内与 $\lg[(I_p)_i/(I_p)_c]$ 值呈良好线性关系。线性回归方程为:

$$\lg[(I_p)_i/(I_p)_c] = 0.0048 + 0.420 C$$

C为铑浓度,单位为ng/mL;线性相关系数 $r=0.998$ 。本法的检出限为0.03 ng/mL。对0.10 ng/mL和0.5 ng/mL铑分别平行测定10次,求得其相对标准偏差分别为4.9%和1.5%。

2.3.3 共存离子影响 按实验方法考查了31种离子对测定0.5 ng/mL铑的影响情况。结果表明, 2×10^6 倍的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} , 1.0×10^5 倍的 SiO_4^{2-} 、 ClO_3^- 、 Cl^- , 2.5×10^4 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 1×10^4 倍的 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 NH_4^+ , 6×10^3 倍的 Ni^{2+} 、 La^{3+} 、 Ag^+ 、 V^{5+} , 1×10^3 倍的 As^{3+} 、 Os^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} , 4×10^2 倍的 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{6+} ,16倍的 Ru^{3+} ,4倍的 Ir^{4+} 不干扰铑的催化测定。

2.4 分析应用

试样溶液制备参考文献[16]。该法已用于合成试样和活性载体催化剂试样中铑的测定,结果令人满意(见表1、2)。

表 2 催化剂试样分析结果

Table 2 Analytic results of catalyst sample

单次测定值			平均值	相对标准偏差	参考结果*
Single determination (%)			Average (%)	Relative Standard deviation (%)	Ref. Results (%)
0.115	0.116	0.118	0.118	1.8	0.120
0.119	0.120	0.120			

* Oscillopolarography

参考文献

- 1 蒋治良. 示波极谱法测定痕量钒的研究. 稀有金属. 1988, 12 (4): 310.
- 2 Jiang Zhiliang, Liang Aihui. polarographic determination of osmium with Os(VII)-Ce(N)-As(III) system, Talanta, 1990, 37, 1077.
- 3 蒋治良, 梁爱惠, 戴国忠. 催化反应—示波极谱法测定痕量亚硝酸盐. 高等学校化学学报. 1992, 13: 749.
- 4 Jiang Zhiliang. A novel catalytic method for the determination of trace amounts of manganese employing catalytic oxidation of fuchsin with oscillopolarographic detection, Anal. Chim. Acta, 1992, 260, 45.
- 5 Jiang Zhiliang, Gong Qi, Liu Mindeng. A new catalytic method for the determination of trace amounts of molybdenum with linear scan voltammetry at a DME. Anal. Lett., 1994, 27, 1945.
- 6 蒋治良. 甲基红在痕量钼的催化反应—示波极谱分析中的新应用. 分析测试学报, 1993, 11 (2): 48.
- 7 蒋治良, 刘旭红, 牛雪梅. 酚酞示波极谱特性研究及其在痕量钨催化分析中的应用贵金属. 1994, 15 (2): 53.
- 8 李肖金, 王力生, 覃诚真等. Os(N)-MR-ClO₃⁻-As(III)反应动力学研究及应用. 广西科学院学报. 1993, 9 (1): 64.
- 9 Jiang Zhiliang. Catalytic determination of ultratrace amounts of ruthenium with oscillopolarographic detector. Talanta, 1991, 38: 621.
- 10 Jiang Zhiliang, Wang Lisheng. Catalytic determination of ultratrace amounts of ruthenium with oscillopolarography monitoring. Anal. Lett., 1993, 26: 1976.
- 11 Jiang Zhiliang. A novel and highly sensitive catalytic method with oscillopolarographic detection for determination of ultratrace amounts of iridium. Talanta, 1992, 39: 1317.
- 12 [美]程广禄, [日]上野景平, 今村寿明著, 王镇浦, 王镇棣译. 有机试剂手册, 北京: 地质出版社, 1985. 358.
- 13 Mottola HA, Harrison CR. Sensitivity and detectability for manganese (II) determination in solution by kinetic method of analysis. Talanta, 1971, 18: 683.
- 14 蒋治良. 催化光度法的基本原理及应用近况. 广西化工, 1987, (2): 24.
- 15 蒋治良. 荧光黄的示波极谱特性研究及其在催化反应—示波极谱分析中的应用. 化学学报, 1992, 50: 485.
- 16 蒋治良, 王力生. 超痕量铈的催化光度分析法研究及应用. 稀有金属, 1993, 17 (2): 149.

(责任编辑: 梁积全、邓大玉)